

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-281822

(43)Date of publication of application : 10.10.2001

(51)Int.Cl.

G03C 7/392

G03C 1/035

G03C 1/34

(21)Application number : 2000-092013

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.2000

(72)Inventor : SASAKI HIROTOMO

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver halide photographic sensitive material less liable to a gradation change due to the entering of a bleach-fixing solution into a color developing solution, in particular the enhancement of contrast (and/or the increase of sensitivity) and less liable to the increase of fog due to a change of color development time.

SOLUTION: The silver halide color photographic sensitive material contains at least one compound selected from dimercaptopyrimidine compounds, dimercapto-1,3,5-triazine compounds and dimercapto-1,2,4-triazine compounds, silver halide grains in at least one silver halide emulsion layer of the sensitive material have ≥ 95 mol% silver chloride content and 1) $\geq 50\%$ of the total projected area is occupied by flat platy grains having {111} or {100} faces as principal planes and an average aspect ratio of ≥ 2.0 or 2) the silver halide grains are cubic grains.

JP 2001-281822 A

[0079]

--- The second method is to determine the thickness of the photographic layer by calculation from coating amount (g/m^2) and specific gravity of each component contained in the layer. For example, the specific gravity of typical gelatin used in the photographic field is 1.34 g/ml and the specific gravity of silver chloride is 5.59 g/ml.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-281822
(P2001-281822A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 C	7/392	G 0 3 C	A 2 H 0 1 6
	1/035		C 2 H 0 2 3
			G
			H
	1/34	1/34	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 45 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-92013(P2000-92013)

(22) 出願日 平成12年3月29日 (2000. 3. 29)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 佐々木 博友

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

Fターム(参考) 2H016 BB02 BB04 BD01

2H023 BA02 BA04 CC02

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57) 【要約】

【課題】 発色現像液中への漂白定着液の混入による階調変動、特に硬調化（及び／または感度増加）が少なく、発色現像時間の変動に対しカブリの増加が少ないハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【解決手段】 ジメルカプトピリミジン化合物、ジメルカプト-1,3,5-トリアジン化合物、ジメルカプト-1,2,4-トリアジン化合物の中から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有し、かつ少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀粒子が、塩化銀含有率95モル%以上であり、1) 投影面積の50%以上が{111}面または{100}面を主平面とし平均アスペクト比が2.0以上の平板粒子、または2) 立方体粒子である、ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

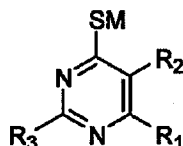
【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジメルカプトピリミジン化合物、ジメルカプトー1, 3, 5-トリアジン化合物、ジメルカプトー1, 2, 4-トリアジン化合物の中から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有し、かつ少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀粒子が、塩化銀含有率95モル%以上であり、投影面積の50%以上が{111}面または{100}面を主平面とし平均アスペクト比が2.0以上の平板粒子である、ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項2】 下記一般式(1)で表されるジメルカプトピリミジン化合物、ジメルカプトー1, 3, 5-トリアジン化合物、ジメルカプトー1, 2, 4-トリアジン化合物の中から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有し、かつ少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀粒子が、塩化銀含有率95モル%以上の立方体粒子である、ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(1)

【化1】



式中、R₁は-SM基、水素原子、置換アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボキシ基、スルホ基を表し、R₂およびR₃は各々独立に、水素原子または置換基を表す。ただし、R₁～R₃の少なくとも1つは-SM基であり、また、R₁とR₂が同時に水素原子であることはない。Mは水素原子またはカチオンを表す。なお、複数のMは互いに同一でも異なってもよい。

【請求項3】 前記のピリミジンまたはトリアジン化合物が、下記一般式(1A)で表されるピリミジン化合物または下記一般式(2)で表されるトリアジン化合物の中から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(1A)

【化2】

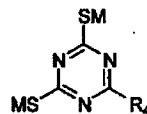


式中、R₁及びR₃は、各々独立に、-SM基、水素原子、置換アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはカルボキシ基を表す。ただし、R₁とR₃の少なくとも1つは-SM基を表し、また、R₁とR₂が同時に水素原子であることはない。R₂は、水素原子、アルキル基、アミノ基、ハロゲン原子を

表す。ここで、R₁～R₃の少なくとも1つは水溶性基もしくは水溶性基を有する基である。Mは水素原子またはカチオンを表す。なお、複数のMは互いに同一でも異なってもよい。

一般式(2)

【化3】



式中、R₄は、-SM基、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはカルボキシ基を表す。ただし、R₄は水溶性基もしくは水溶性基を有する基である。Mは水素原子またはカチオンを表す。なお、複数のMは互いに同一でも異なってもよい。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。特に、発色現像液中に、その後に続く漂白定着液が混入しても階調の変動が少なく、また発色現像時間を延長してもカブリの増加が少ない、タフなハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】写真処理サービス分野において、高塩化銀乳剤を用いたハロゲン化銀カラー写真感光材料、特にカラー印画紙を迅速現像処理を行なう際、現像処理工程に係る幾つかの潜在的な問題が内包されている。その1つは、発色現像液中への漂白定着液の混入による階調変動、特に硬調化(及び/または感度増加)である。一般に、カラー現像処理は、例えばカラー印画紙では、発色現像浴、漂白定着浴(または漂白浴と定着浴)、水洗浴の順に各浴を通過させることで現像処理を行なう。発色現像液中に、その後通過する漂白定着液が混入することは希であるが、ある一定の頻度で起こる。このように漂白定着液が発色現像液中に混入すると、発色現像液の組成が変化する結果、漂白定着液の混入が起こらない正常処理の場合に比べ、現像処理後に得られる画像が硬調となったり、また、感度が増加する。しかも、イエロー、マゼンタ、シアン各乳剤層中のハロゲン化銀乳剤は個々にこの影響の受けやすさが異なり、3色のカラーバランスが大きく崩れる。これは、ハロゲン化銀カラー写真感光材料、特に直接利用者が観察するカラー印画紙にとっては、画質を著しく損なう原因となる。このため、発色現像液中への漂白定着液の混入による階調変動(特に硬調化および/または感度増加)を起こさないタフな感光材料が切に熱望されている。

【0003】また、潜在的問題点の2点目として、ランニング処理の処理頻度の違いにより、発色現像液の現像液活性が変動することが知られているが、この現像液活

性的変動により写真性が変動してしまうという問題がある。一方、発色現像液の現像活性が低下した場合、発色現像時間を長くすることで対応できるが、現在行われている迅速処理に対して逆行するものであり、非現実的である。従って、発色現像液の現像活性の変動、すなわち、発色現像時間の変動に対し、写真性が変動しにくい感光材料も、切に熱望されている。これらの問題は、塩化銀含有率が95モル%以上の高塩化銀乳剤を使用するハロゲン化銀カラー写真感光材料、なかでもカラー印画紙の現像処理において顕著であり、特に{111}または{100}平板の高塩化銀乳剤を使用したカラー印画紙に顕著な問題である。

【0004】メルカプトピリミジン化合物を感光材料に添加することは、特開昭52-58532号や特開平9-146211号で知られている。しかしながら、前者は漂白定着能力向上のために、後者は露光時の湿度依存性の改良や潜像の安定化のために使用するものであり、これらに記載の多くの化合物は上記問題に対して、不十分であり、また、逆に写真感度や階調に対して悪影響を及ぼす。また、メルカプトトリアジン化合物を感光材料に添加することは、特開平8-304950号で知られている。しかしながら、これは、白黒感光材料である印刷感光材料中に添加し、高温、高pH処理での溶解若しくは2色カブリや褐色銀汚染防止に使用するものであり、発色現像に起因する上記問題を解決するものではない。しかも、メルカプトトリアジン化合物もメルカプトピリミジン化合物と同様、写真感度や階調に対して悪影響を及ぼすものが多い。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題の第1は、発色現像液中への漂白定着液の混入による階調変動、特に硬調化（及び／または感度増加）が少ないハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。第2は、発色現像時間の変動に対しカブリの増加が少ないハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。第3は、第1、第2の課題を解決すると同時に写真感度、カブリ、階調など基本写真性能に悪影響の無い、ハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。第4に迅速処理を行うに当たっても同様に、上記第1、第2、第3の課題を解決するハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意検討した結果、上記目的は下記の[1]～[3]によって達成された。

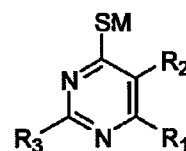
[1] ジメルカプトピリミジン化合物、ジメルカプト-1, 3, 5-トリアジン化合物、ジメルカプト-1, 2, 4-トリアジン化合物の中から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有し、かつ少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀粒子が、塩化銀含有率95モ

ル%以上であり、投影面積の50%以上が{111}面または{100}面を主平面とし平均アスペクト比が2.0以上の平板粒子である、ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

[2] 下記一般式(1)で表されるジメルカプトピリミジン化合物、ジメルカプト-1, 3, 5-トリアジン化合物、ジメルカプト-1, 2, 4-トリアジン化合物の中から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有し、かつ少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀粒子が、塩化銀含有率95モル%以上の立方体粒子である、ハロゲン化銀カラー写真感光材料。一般式(1)

【0007】

【化4】



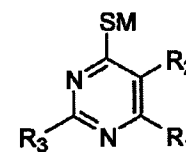
【0008】式中、R₁は-SM基、水素原子、置換アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボキシ基、スルホ基を表し、R₂およびR₃は各々独立に、水素原子または置換基を表す。ただし、R₁～R₃の少なくとも1つは-SM基であり、また、R₁とR₂が同時に水素原子であることはない。Mは水素原子またはカチオンを表す。なお、複数のMは互いに同一でも異なってもよい。

[3] 前記のピリミジンまたはトリアジン化合物が、下記一般式(1A)で表されるピリミジン化合物または下記一般式(2)で表されるトリアジン化合物の中から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする、[1]または[2]項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(1A)

【0009】

【化5】



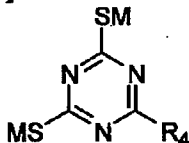
【0010】式中、R₁及びR₃は、各々独立に、-SM基、水素原子、置換アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはカルボキシ基を表す。ただし、R₁とR₃の少なくとも1つは-SM基を表し、また、R₁とR₂が同時に水素原子であることはない。R₂は、水素原子、アルキル基、アミノ基、ハロゲン原子を表す。ここで、R₁～R₃の少なくとも1つは水溶性基もしくは水溶性基を有する基である。Mは水素原子またはカチオンを表す。なお、複数のMは互い

に同一でも異なってもよい。

一般式(2)

【0011】

【化6】



【0012】式中、 R_4 は、 $-SM$ 基、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはカルボキシ基を表す。ただし、 R_4 は水溶性基もしくは水溶性基を有する基である。 M は水素原子またはカチオンを表す。なお、複数の M は互いに同一でも異なってもよい。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。まず、本発明で用いられるジメルカプトピリミジン化合物、ジメルカプト-1, 3, 5-トリアジン化合物およびジメルカプト-1, 2, 4-トリアジン化合物について説明する。

【0014】本発明において、「メルカプト」とは $-S$ M 基を表すものである。すなわち、 $-SH$ 基だけでなく、 $-SM$ 基を意味するものとして定義される。ここで、 M は水素原子またはカチオンを表す。なお、カチオンとは、陽電荷を有すイオンのことであり、電荷は1価、2価、3価であってもかまわない。例えば、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、オニウムイオンが挙げられ、より具体的には、 Na 、 K 、 Li 、 Ca 、 Mg 、 Al 、アンモニウムなどが挙げられる。好ましくは1価のカチオンであり、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオンである。なお、以後に記載する一般式(1)、(1A)、一般式(2)における $-SM$ 基は上述の $-SM$ 基と同じ意味で使用する。本発明で定義するジメルカプトピリミジン化合物、ジメルカプト-1, 3, 5-トリアジン化合物およびジメルカプト-1, 2, 4-トリアジン化合物とは少なくとも2個のメルカプト基、すなわち、本発明で言う、 $-SM$ 基を少なくとも2個有する化合物群であり、これらのヘテロ環上には置換基を有してもよく、該置換基に $-SM$ 基をも含むものである。従って、トリまたはテトラメルカプトピリミジン、トリメルカプト-1, 2, 4-トリアジン、トリメルカプト-1, 3, 5-トリアジンをも含むものである。

【0015】また、本発明において、ピリミジン化合物とは、単環のピリミジン化合物であり、ベンゾ縮環のキナゾリンやイミダゾール環と縮合したプリンなどは含まない、いわゆる命名法上(狭義)のピリミジン化合物である。本発明で規定する水溶性基とはカルボキシル基、スルホ基、スルフィノ基、ホスホノ基、アンモニオ基、

$pH 6 \sim 8$ の水中においてプロトン化することで高い水溶性を有するアミノ基、ホスホニオ基または該基の酸部分が塩となった基のように、水溶性の高い親水性基であり、水溶性基を有する基とは、該基を置換基として有する基である。従って、本発明で規定する水溶性基にはメルカプト基、ヒドロキシル基のような、水分子との相互作用の弱い基は含めない。なお、本発明では、説明上、ジメルカプトピリミジン化合物、ジメルカプト-1, 3, 5-トリアジン化合物、ジメルカプト-1, 2, 4-トリアジン化合物を総称して「ジメルカプトヘテロ環化合物」と称す。

【0016】本発明において「ジメルカプトヘテロ環化合物」は、種々の置換基を有していてもよく、その置換基としては以下のものが挙げられる。ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、アルキル基(例えば、メチル、エチル、 i -プロピル、 t -ブチル、 n -オクチル、シクロプロピル、シクロヘキシル)、アルケニル基(例えば、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル)、アルキニル基(例えば、プロパルギル、3-ペンチニル)、アラルキル基(例えば、ベンジル、フェネチル)、アリール基(例えば、フェニル、ナフチル、4-メチルフェニル)、ヘテロ環基(例えば、ピリジル、フリル、イミダゾリル、ピペリジル、モルホリノ)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2-ナフチルオキシ)、アミノ基(例えば、無置換アミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、アニリノ)、ウレイド基(例えば、無置換ウレイド、 N -メチルウレイド、 N -フェニルウレイド)、ウレタン基(例えば、メトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ)、スルホニル基(例えば、メシル、トシル)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル、フェニルスルフィニル)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド)、スルファモイル基(例えば、 N -メチルスルファモイル)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、ホルミル、アセチル、ベンゾイル、ピバロイル)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、エチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ)、シアノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、ホスホノ基、ニトロ基、スルホ基、スルフィノ基、アンモニオ基(例えば、トリメチルアンモニオ)、シリル基(例えば、トリメチルシリル)等である。これらの基は更に置換されていてもよい。また、置換基が2つ以上あるときは、これらは互いに同じでも異なってもよい。

【0017】ジメルカプトピリミジン化合物として好ましくは、2, 4-ジメルカプトピリミジン化合物また

は、2, 6-ジメルカプトピリミジン化合物が用いられ、メルカプト基の水素原子は、前述のように、Na原子、K原子、Li原子、アンモニウムカチオンと置換していてもよい。本発明においてはジメルカプトピリミジン化合物、ジメルカプト-1, 3, 5-トリアジン化合物が好ましく、より好ましくは、ジメルカプトピリミジン化合物であり、さらに好ましくは、-SM基を2~3個のみ、特に好ましくは2個のみ有するピリミジン類である。このうち、本発明で好ましく用いられるジメルカプトピリミジン化合物、ジメルカプト-1, 3, 5-トリアジン化合物は、前述の一般式(1)または一般式(2)で表される化合物である。

【0018】次に一般式(1)で表される化合物について詳細に説明する。一般式(1)において、Mは水素原子またはカチオンを表し、カチオンとしては例えば、アルカリ金属イオン(例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)、アンモニウムイオン(例えば、無置換アンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン)、4級アンモニウムイオン(例えば、テトラメチルアンモニウムイオン)を表す。好ましくは1価のカチオンである。

【0019】一般式(1)において、R₁は-SM、水素原子、置換アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボキシ基、スルホ基を表し、R₂およびR₃は各々独立に、水素原子または置換基を表す。ただし、R₁~R₃の少なくとも1つは-SM基であり、また、R₁とR₂が同時に水素原子であることはない。Mは水素原子またはカチオンを表す。なお、複数のMは互いに同一でも異なってもよい。R₁における置換アルキル基は、好ましくは炭素数1~20のものであって、特に炭素数1~10の直鎖、分岐または環状の置換アルキル基であり、置換基としては前述の「ジメルカプトヘテロ環化合物」が有してもよい置換基が挙げられる。置換基のうち、好ましい基は水溶性基を包含する親水性基であり、中でも、アンモニオ基、pH6~8の水中においてプロトン化することのできるアミノ基、カルボキシル基、スルホ基が好ましく、さらにはカルボキシル基、スルホ基が好ましく、特に、スルホ基が好ましい。これらの例としては、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、カルボキシメチル、2-カルボキシエチル、2-スルホエチル、3-スルホプロピル等である。アリール基は、好ましくは炭素数6~20のものであって、特に炭素数6~10の単環または縮環のアリール基であって、例えばフェニル、ナフチルなどである。このうち、置換基を有してもよいフェニル基が好ましい。アミノ基は、置換または無置換アミノ基であり、置換アミノ基としては、アルキルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~10のアルキルアミノ基で、例えば、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミ

ノ)、ジアルキルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~10のジアルキルアミノ基で、例えば、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ)、アリールアミノ基(好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~10のアリールアミノ基で、例えば、フェニルアミノ、p-メチルフェニルアミノ)である。アルコキシ基としては、好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~10のアルコキシ基で、例えば、メトキシ、エトキシ、n-プロピルオキシである。アリールオキシ基としては、好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~10のアリールオキシ基で、例えば、フェノキシである。アルキルチオ基としては、好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~10のアルキルチオ基で、例えば、メチルチオ、ブチルチオ、オクチルチオである。アリールチオ基としては、好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数1~10のアリールチオ基で、例えば、フェニルチオ、ナフチルチオが挙げられる。

【0020】R₂およびR₃における置換基としては、前述の「ジメルカプトヘテロ環化合物」が有してもよい置換基や以下に記載するR₁~R₃の各基さらに置換されていてもよい基が挙げられる。これらの置換基としては-SM基、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホ基が好ましく、さらに好ましくは-SM基、アミノ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。なお、R₁~R₃の各基はさらに置換基で置換されていてもよく、該置換基としては下記のものが挙げられる。

【0021】ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、シアノ基、ニトロ基、アンモニオ基(例えば、トリメチルアンモニオ)、ホスホニオ基、スルホ基(塩を含む)、スルフィノ基(塩を含む)、カルボキシ基(塩を含む)、ホスホノ基(塩を含む)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ヒドラジノ基、アルキル基(例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、n-オクチル、シクロペンチル、シクロヘキシル)、アルケニル基(例えば、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル)、アルキニル基(例えば、プロパルギル、3-ペンチニル)、アラールキル基(例えば、ベンジル、フェネチル)、アリール基(例えば、フェニル、ナフチル、4-メチルフェニル)、ヘテロ環基(例えば、ピリジル、フリル、イミダゾリル、ピペリジル、モルホリノ)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、ブチルオキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2-ナフチルオキシ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、エチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ)、アミノ基(例えば、無置換のアミノ、

メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、アリニ
ノ)、アシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、ホル
ミル、ピバロイル)、アルコキシカルボニル基(例え
ば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、アリ
ールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボ
ニル)、カルバモイル基(例えば、無置換のカルバモイ
ル、N、N-ジメチルカルバモイル、N-エチルカルバ
モイル、N-フェニルカルバモイル)、アシルオキシ基
(例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ)、アシルア
ミノ基(例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミ
ノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキ
シカルボニルアミノ)、アリールオキシカルボニルアミ
ノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、ウレイ
ド基(例えば、無置換のウレイド、N-メチルウレイ
ド、N-フェニルウレイド)、アルキルスルホニルアミ
ノ基(例えば、メチルスルホニルアミノ)、アリールス
ルホニルアミノ基(例えば、フェニルスルホニルアミ
ノ)、アルキルスルホニルオキシ基(例えば、メチルス
ルホニルオキシ)、アリールスルホニルオキシ基(例え
ば、フェニルスルホニルオキシ)、アルキルスルホニ
基(例えば、メシル)、アリールスルホニル基(例え
ば、トシル)、アルコキシスルホニル基(例えば、メト
キシスルホニル)、アリールオキシスルホニル基(例え
ば、フェノキシスルホニル)、スルファモイル基(例え
ば、無置換のスルファモイル、N-メチルスルファモイ
ル、N、N-ジメチルスルファモイル、N-フェニルス
ルファモイル)、アルキルスルフィニル基(例えば、メ
チルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例え
ば、フェニルスルフィニル)、アルコキシスルフィニ
基(例えば、メトキシスルフィニル)、アリールオキシ
スルフィニル基(例えば、フェノキシスルフィニル)、
リン酸アミド基(例えば、N、N-ジエチルリン酸アミ
ド)などである。これらの基はさらに置換されていても
よい。また、置換基が2つ以上ある時、これらは互い
に同じであっても、異なってもよい。

【0022】一般式(1)で表される化合物において、
好ましくは、 $R_1 \sim R_3$ の少なくとも1つの基が水溶性基
または水溶性基を有する基であるものであり、さらに好
ましくは、該水溶性基(含水溶性基を有する基の水溶性
基)がカルボキシ基(塩を含む)、スルホ基(塩を含
む)、アンモニオ基(例えば、トリメチルアンモニオ、
ジメチルアンモニオ)、 $pH 6 \sim 8$ の水中でプロトン化
しうるアミノ基(例えば、ジメチルアミノ)、ホスホニ
オ基から選択される基が好ましく、より好ましくはカル
ボキシル基(塩を含む)、スルホ基(塩を含む)、アン
モニオ基、ホスホニオ基であり、さらに好ましくはカル
ボキシ基(塩を含む)、スルホ基(塩を含む)であり、
特に好ましくはスルホ基(塩を含む)である。

【0023】一般式(1)で表される化合物のうち、さ
らに好ましい化合物は、前述の一般式(1A)で表され

る化合物である。以下に、一般式(1A)で表される化
合物について詳細に説明する。一般式(1A)におい
て、Mは一般式(1)におけるMと同義である。 R_1 及
び R_3 は、各々独立に、-SM、水素原子、置換アルキ
ル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリール
オキシ基またはカルボキシ基を表す。ただし、 R_1 と R_3
の少なくとも1つは-SM基を表し、また、 R_1 と R_2 が
同時に水素原子であることはない。 R_2 は、水素原子、
アルキル基、アミノ基またはハロゲン原子を表す。こ
で、 $R_1 \sim R_3$ の少なくとも1つは水溶性基もしくは水
溶性基を有する基である。Mは水素原子またはカチオン
を表す。なお、複数のMは互いに同一でも異なってもよ
い。 R_1 における置換アルキル基、アリール基、アミノ
基、アルコキシ基、アリールオキシ基は一般式(1)で
述べたと同意義であり、好ましいものも同じである。 R_2
で表されるアルキル基は、好ましくは炭素数1~20
のものであって、特に炭素数1~10の直鎖、分岐また
は環状のアルキル基であり、例えば、メチル、エチル、
プロピル、イソプロピル、シクロプロピル等である。ま
た、 R_2 で表されるアミノ基は、 R_1 で表されるアミノ基
と同意義である。 R_2 で表されるハロゲン原子として
は、塩素原子、臭素原子、フッ素原子などである。

【0024】一般式(1A)において、 $R_1 \sim R_3$ で表さ
れる少なくとも1つの基は水溶性基または水溶性基を有
する基であり、水溶性基としてはカルボキシ基(塩を含
む)、スルホ基(塩を含む)、アンモニオ基(例えば、
トリメチルアンモニオ、ジメチルアンモニオなど)、 $pH 6 \sim 8$ の水中でプロトン化しうるアミノ基(例えば、
ジメチルアミノ)、ホスホニオ基が好ましく、より好ま
しくはカルボキシル基(塩を含む)、スルホ基(塩を含
む)、アンモニオ基、ホスホニオ基であり、さらに好ま
しくはカルボキシ基(塩を含む)、スルホ基(塩を含
む)であり、特に好ましくはスルホ基(塩を含む)であ
る。また、水溶性基を有する基で好ましい基は上記の好
ましい水溶性基が置換した基である。なお、 $R_1 \sim R_3$ の
各基はさらに置換基で置換されていてもよく、該置換基
としては前述の一般式(1)における $R_1 \sim R_3$ の各基が
置換してもよい基として挙げた置換基が挙げられる。

【0025】本発明において好ましく用いられる一般式
(1)(好ましくは(1A))で表される化合物は、M
が1価のカチオンであり、 R_1 がアルキルアミノ基、ア
リールアミノ基またはアルコキシ基であり、 R_2 が水素
原子であり、かつ R_3 が-SM基である化合物である。

【0026】一般式(1)(好ましくは(1A))で表
される化合物において、より好ましくは、Mが1価の
カチオンであり、 R_1 がアルキルアミノ基またはアリ
ールアミノ基であり、 R_2 が水素原子であり、かつ R_3 が-S
M基である。

【0027】一般式(1)(好ましくは(1A))で表
される化合物において、最も好ましくは、Mが1価のカ

10

20

30

40

50

チオンであり、 R_1 がスルホ基を有するアルキルアミノ基またはスルホ基を有するアリールアミノ基であり、 R_2 が水素原子であり、かつ R_3 が-SM基である。

【0028】次に一般式(2)で表される化合物について詳細に説明する。一般式(2)において、Mは一般式(1)におけるMと同意義である。

【0029】一般式(2)において、 R_4 は、-SM基、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基を表す。このうち、-SM基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基は一般式(1)における R_1 と同意義であり、好ましいものも同じである。アルキル基は、好ましくは炭素数1~20のものであって、特に炭素数1~10の直鎖、分岐または環状のアルキル基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロプロピル等である。

【0030】本発明において好ましく用いられる一般式(2)で表される化合物は、Mが1価のカチオンであり、 R_4 がアルキルアミノ基、アリールアミノ基または

アルコキシ基である化合物である。一般式(2)において、より好ましくは、Mが1価のカチオンであり、 R_4 がアルキルアミノ基またはアリールアミノ基である。

【0031】一般式(2)において、最も好ましくは、Mが1価のカチオンであり、 R_4 がスルホ基を有するアルキルアミノ基またはスルホ基を有するアリールアミノ基である。

【0032】次に本発明で用いられるジメルカプトピリミジン化合物、ジメルカプト-1, 3, 5-トリアジン化合物、ジメルカプト-1, 2, 4-トリアジン化合物の具体例(一般式(1)、(1A)及び一般式(2)で表される化合物の具体例を含む)を以下に示すが、本発明に規定する化合物はこれに限定されるものではない。

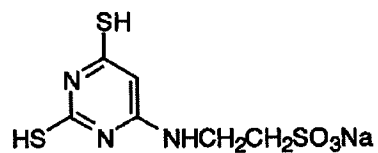
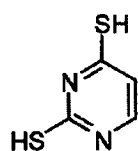
(尚、例示化合物No. に添えた(1)、(2)は、それぞれ、一般式(1)に該当、一般式(2)に該当することを示している。ただし、一般式(1A)への帰属は行なっていないが、各化学構造式から明らかである。)

【0033】

【化7】

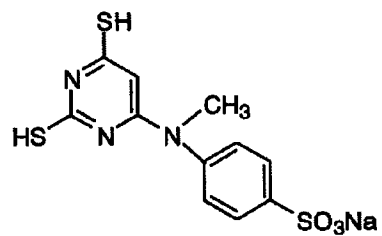
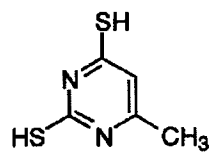
1-6(1)

1-1



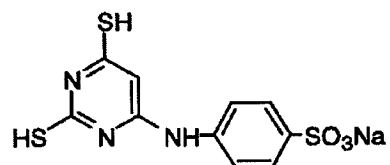
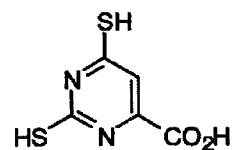
1-7(1)

1-2



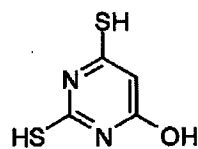
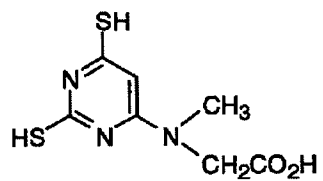
1-8(1)

1-3(1)



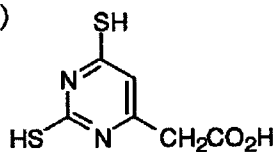
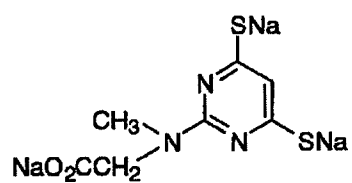
1-9

1-4(1)

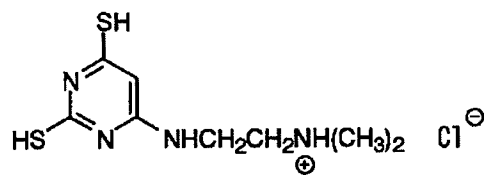


1-10(1)

1-5(1)



1-11(1)

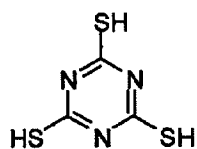


【0034】

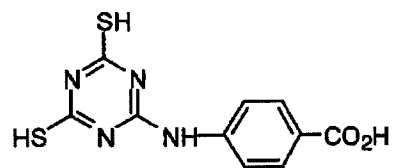
【化8】

15

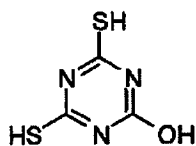
2-1



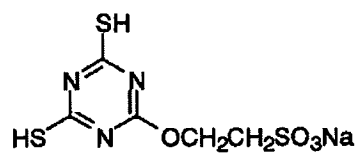
2-6(2)



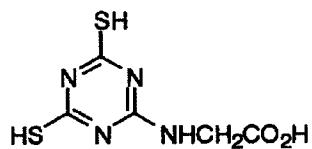
2-2



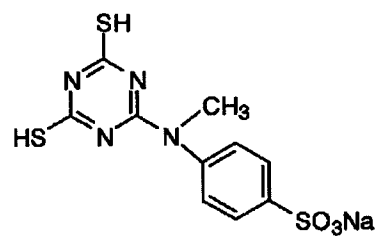
2-7(2)



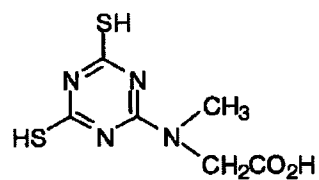
2-3(2)



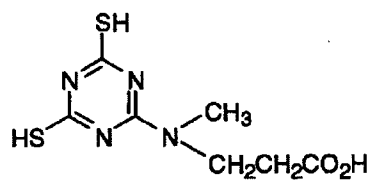
2-8(2)



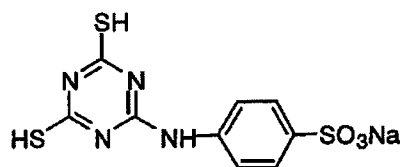
2-4(2)



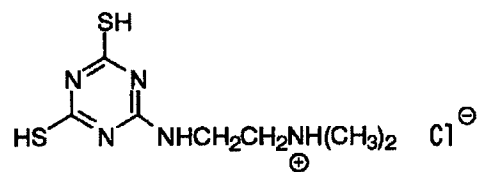
2-9(2)

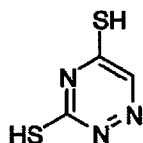


2-5(2)



2-10(2)

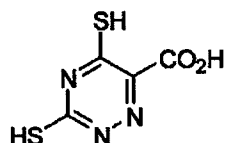


17
3-1

3-2



3-3



【0036】本発明に規定するジメルカプトピリミジン化合物、ジメルカプトトリアジン化合物は、以下に知られる文献の合成方法に準じて容易に合成することができる。本発明に用いられるジメルカプトピリミジン化合物は、特開平9-274289号に記載の方法及び該明細書に引用されている文献に基づいて合成することができる。また、ジメルカプトトリアジン化合物は、特開平9-211806号、同8-6215号、同3-282457号、同9-211810号に記載の方法及びこれらに引用されている文献に基づいて合成することができる。

【0037】なお、本発明に規定するジメルカプトピリミジン化合物、ジメルカプトトリアジン化合物において、水溶性基若しくは水溶性を有する基を置換基として有するものが好ましいが、これは、この基を有することにより、漂白定着液が現像液に混入した場合の感度の変動が更に抑えられ、現像時間の変動（延長）した際のカブリ抑制に対して、より有利に作用する。加えて、感光材料の処理工程に関わる問題としての発色濃度ムラの発生に対しても抑制的に作用する。なお、発色濃度ムラとは、本来均一に露光後、現像処理した際、発色濃度は一様であるが、実際に自動現像装置を用いてランニング処理した際に、発色濃度が一様にならない場合があることを指す。本発明においては、この発色濃度ムラの発生抑制も本発明の3番目の解決すべき課題として、挙げることができる。

【0038】本発明において、前記ジメルカプトピリミジン化合物またはジメルカプトトリアジン化合物は1種

類のみを添加してもよく、2種以上を添加してもよい。これらの化合物はハロゲン化銀感光材料の少なくとも1層の親水性コロイド層中に添加して使用するのが好ましく、ハロゲン化銀乳剤層に添加してもよく、またハロゲン化銀乳剤層以外の層に添加してもよい。好ましくは、ハロゲン化銀乳剤層以外の親水性コロイド層に添加する。本発明において、前記ジメルカプトピリミジン化合物またはジメルカプトトリアジン化合物の好ましい添加量は、ハロゲン化銀乳剤層に添加する場合ではハロゲン化銀1モルあたり、 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの範囲であり、更に好ましくは、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルの範囲である。また、ハロゲン化銀乳剤層以外の層に添加する場合、塗布面積 1 m^2 あたりでは、 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルの範囲であり、更に好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルの範囲である。

【0039】次いで、本発明で使用されるハロゲン化銀粒子に関して説明する。本発明で、前記ジメルカプトピリミジン化合物、ジメルカプトトリアジン化合物と併用するハロゲン化銀粒子は、塩化銀含有率95モル%以上であり、かつ1) 投影面積の50%以上が{111}面または{100}面を主平面とし平均アスペクト比が2.0以上の平板粒子、または2) 立方体粒子である。なお、本発明においては、これらのハロゲン化銀粒子を単独で用いても、これらを併用しても、さらには、その他のハロゲン化銀粒子（好ましくは塩化銀含有率95モル%以上のハロゲン化銀粒子）と併用してもかまわない。

【0040】本発明において、ハロゲン化銀粒子として

30

40

50

は、現像処理時間を速めるために95モル%以上が塩化銀である、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、塩沃化銀粒子を使用することが必要である。好ましくは、塩化銀含有率は95~99.99モル%、さらに好ましくは97~99.9モル%、さらに好ましくは98~99.9モル%である。高照度感度や分光増感感度を高める、或いは、感光材料の経時安定性を高める目的で特開平3-84545号に記載されているような乳剤表面に0.01~3モル%の沃化銀を含有した高塩化銀粒子が好ましく用いられる場合がある。乳剤のハロゲン組成は粒子間で異なっているとしても等しくてもよいが、粒子間で等しいハロゲン組成を有する乳剤を用いると、各粒子の性質を均質にすることが容易であり好ましい。またハロゲン化銀乳剤粒子内部のハロゲン組成分布については、ハロゲン化銀粒子のどの部分をとっても組成の等しい、いわゆる均一型構造の粒子や、ハロゲン化銀粒子内部のコア(芯)とそれを取り囲むシェル(核) [一層または複数層]とでハロゲン組成の異なる、いわゆる積層型構造の粒子、あるいは粒子内部や表面に非層状にハロゲン組成の異なる部分を有する構造(粒子表面にある場合は粒子のエッジ、コーナーあるいは面状に異組成の部分が接合した構造)の粒子などを適宜選択して用いることができる。高感度を得るためには、均一型構造の粒子よりも後二者のいずれかを用いることが有利であり、耐圧力性の面からも好ましい。ハロゲン化銀粒子が上記の様な構造を有する場合は、ハロゲン組成において異なる部分の境界部は、明確な境界であっても、組成差により混晶を形成して不明確な境界であってもよく、また積極的に連続的な構造変化を持たせたものであってもよい。

【0041】本発明で使用する高塩化銀乳剤においては臭化銀局在相を先に述べたような層状もしくは非層状にハロゲン化銀粒子内部及び/または表面に有する構造のものが好ましい。該局在相のハロゲン組成は、臭化銀含有率において少なくとも10モル%のものが好ましく、20モル%を超えるものがより好ましい。臭化銀局在相の臭化銀含有率はX線回折法(例えば、「日本化学会編、新実験化学講座6、構造解析」丸善、に記載されている。)等を用いて分析することができる。これらの局在相は、粒子内部、粒子表面のエッジ、コーナーあるいは面上にあることができるが、一つの好ましい例として、粒子のコーナー部にエピタキシャル成長したものを挙げることができる。また現像処理液の補充量を低減する目的でハロゲン化銀乳剤の塩化銀含有率を更に高めることも有効である。この様な場合にはその塩化銀含有率が98%~100モル%であるような、ほぼ純塩化銀の乳剤も好ましく用いられる。

【0042】写真乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、十四面体あるいは八面体の様な規則的(regular)結晶形を有するもの、球状、板状などの変則的な(irregular)結晶形を有す

るもの、或いはこれらの複合形を有するものを用いることができる。また種々の結晶形を有するものの混合したものからなっているてもよい。本発明においてはこれらの中でも、1)投影面積の50%以上が{111}面または{100}面を主平面とし平均アスペクト比が2.0以上の平板粒子または2)立方体粒子である。なお、本発明に規定するハロゲン化銀粒子は、上述の本発明の規定外の形状をしたハロゲン化銀粒子と併用することもできる。本発明においては、特開平8-234345号、特開平9-166836号、特開平10-123658号に記載されている様な、表面近傍に沃化銀層をもつ塩沃化銀乳剤もまた同様に好ましく用いられる。

【0043】本発明に用いられるハロゲン化銀立方体粒子は、立方体結晶形を有する粒子を50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90~100%含有するのがよい。本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ(球相当径をもって粒子サイズとし、その数平均をとったもの)は0.1 μ m~1 μ mが好ましいが、より好ましくは、0.1 μ m~0.5 μ mであり、最も好ましくは0.1 μ m~0.4 μ mである。また粒子サイズ分布は変動係数(粒子サイズ分布の標準偏差を平均粒子サイズで除したもの)20%以下、望ましくは15%以下、更に好ましくは10%以下の単分散が好ましい。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

【0044】本発明で使用されるもう一方のハロゲン化銀乳剤は、全ハロゲン化銀粒子の投影面積の合計の50%以上が{100}面もしくは{111}面を主平面とするものであり、好ましくは60~100%、より好ましくは80~100%、さらに好ましくは90~100%、特に好ましくは95~100%が該面を主平面とするものであり、アスペクト比が2.0以上、好ましくは2.0~100、より好ましくは2.0~50、さらに好ましくは4.0~50、特に好ましくは6.0~50であるハロゲン化銀平板粒子を含有する。該平板粒子は厚さが0.01~0.30 μ m、好ましくは0.02~0.20 μ m、より好ましくは0.05~0.15 μ mであり、投影直径が0.1~10 μ m、好ましくは0.2~5.0 μ mの平板粒子である。投影直径及び厚さの変動係数(分布の標準偏差/平均投影直径または平均厚さ)は好ましくは0~0.4、より好ましくは0~0.3、更に好ましくは0.01~0.2である。ここでアスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。アスペクト比が大きいほど、粒子の厚みは薄くなり、平たくなる。本発明において、平板状粒子とはアスペクト比が1.2以上のものであり、平均アスペクト比とは乳剤中の全平板状粒子のアスペクト比の平均値を意味する。また、投影直径とは、粒子の

投影面積と等しい面積を有する円の直径を指し、厚さは平板粒子の2つの主平面間の距離を指す。平板粒子の投影直径は主平面を基板面と平行に置き、その垂直方向から観察した時の投影面積と等しい面積を有する円の直径を指す。

【0045】{100}主平面を有する平板状ハロゲン化銀乳剤粒子の形成法としては、ゼラチン水溶液のような分散媒中に銀塩水溶液とハロゲン化物塩水溶液を攪拌しながら添加、混合することにより行うが、この時、例えば、特開平6-301129号や特開平6-347929号ではヨウ化銀を、また、例えば、特開平9-34045号では臭化銀を存在させ、塩化銀との結晶格子の大きさの違いから核に歪みを生じさせ、螺旋転位を導入する方法が開示されている。螺旋転位が導入されると、その面での2次元核の形成が律速ではなくなるため、この面での結晶化が進み、螺旋転位を直交する2つの{100}面に導入することによって平板状の粒子が形成される。また、特開平6-347928号ではイミダゾール類、3,5-ジアミノトリアゾール類を用いたり、特開平8-339044号ではポリビニルアルコール類を用いるなどして、{100}面形成促進剤を添加して{100}平板粒子を形成する方法が開示されている。

【0046】また、{111}主平面を有する平板状ハロゲン化銀乳剤粒子の形成法としては、例えば、米国特許第4,400,463号、同第5,185,239号、同第5,176,991号、特開昭63-213836号、米国特許第5,176,992号、特願平10-123789号では、それぞれアミノアザインデン、トリアミノピリミジン、ヒドロキシアミノアジン、チオ尿素、キサントノイド、ピリジニウム塩の晶癖制御剤の存在下で粒子形成を行う方法が開示されている。

【0047】本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は塩化銀含有率95モル%以上の{100}面を主平面とする、または{111}面を主平面とする本発明に規定するハロゲン化銀平板粒子であり、該平板粒子は少なくとも沃化銀を含有するハロゲン化銀平板粒子が好ましい。沃化銀含有率は、好ましくは0.01~1モル%、より好ましくは0.05~0.7モル%、更に好ましくは0.1~0.5モル%である。塩化銀含有率95モル%以上であることを満たせば、臭化銀が含有されても構わないが、好ましい臭化銀含有率は、0.01~5モル%、より好ましくは0.1~2モル%、更に好ましくは0.3~1モル%である。本発明で使用するハロゲン化銀平板粒子は、好ましくは{111}面を主平面とする平板粒子である。

【0048】本発明で使用するハロゲン化銀平板粒子はイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層いずれの乳剤層でも使用することができるが、イエロー色素形成

カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層およびマゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に使用するのが好ましく、イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層で使用するのが最も好ましい。

【0049】以下に、本発明に用いられる立方体粒子または平板粒子であるハロゲン化銀粒子に関し、さらに説明を続ける。

【0050】本発明に用いられる乳剤には、チオシアン酸塩を含有することが好ましく、代表的にはナトリウム塩、カリウム塩などが挙げられる。添加位置はいずれかの工程に限定されるものではないが、粒子形成後から化学増感終了までに添加することが好ましい。チオシアン酸塩の添加量は、ハロゲン化銀1モルあたり 1×10^{-6} モル~ 3×10^{-3} モルが好ましく、より好ましくは 2×10^{-4} ~ 1×10^{-3} モルである。

【0051】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、乳剤粒子形成もしくは物理熟成の過程において、種々の多価金属イオン不純物を導入することができる。使用する化合物の例としては、鉄、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、レニウム、ロジウム、カドミウム、亜鉛、鉛、銅、タリウム等の周期律表第VIII族金属の塩、もしくは錯塩を併用して用いることができる。本発明においては、少なくとも4つのシアノ配位子を有する鉄、ルテニウム、オスミウム、レニウム等の金属化合物が高照度感度を更に高め、潜像増感も抑制する点で、特に好ましい。また、イリジウム化合物も高照度露光適性付与に対し、絶大な効果をもたらす。これらの化合物の添加量は目的に応じて広範囲にわたるが、ハロゲン化銀1モルに対して 10^{-9} ~ 10^{-2} モルが好ましい。これらの金属イオンについて更に詳細に説明するが、これらに限定されるものではない。

【0052】イリジウムイオン含有化合物は、3価または4価の塩または錯塩で、錯塩が好ましい。例えば、塩化第1イリジウム(III)、臭化第1イリジウム(III)、塩化第2イリジウム(IV)、ヘキサクロロイリジウム(III)酸ナトリウム、ヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウム、ヘキサアンミンイリジウム(IV)塩、トリオキサラトイリジウム(III)塩、トリオキサラトイリジウム(IV)塩、等のハロゲン、アミン類、オキサラト錯塩類が好ましい。白金イオン含有化合物は、2価または4価の塩または錯塩で、錯塩が好ましい。例えば、塩化白金(IV)、ヘキサクロロプラチナム(IV)酸カリウム、テトラクロロプラチナム(II)酸、テトラプロモプラチナム(II)酸、テトラキス(チオシアナト)プラチナム(IV)酸ナトリウム、ヘキサアンミンプラチナム(IV)クロライド等が用いられる。

【0053】パラジウムイオン含有化合物は、通常2価または4価の塩または錯塩で、特に錯塩が好ましい。例えば、テトラクロロパラジウム(II)酸ナトリウム、テトラクロロパラジウム(IV)酸ナトリウム、ヘキサクロ

ロパラジウム(IV)酸カリウム、テトラアンミンパラジウム(II)クロライド、テトラシアノパラジウム(II)酸カリウム等が用いられる。ニッケルイオン含有化合物は、例えば、塩化ニッケル、臭化ニッケル、テトラクロロニッケル(II)酸カリウム、ヘキサアンミンニッケル(II)クロライド、テトラシアノニッケル(II)酸ナトリウム等が用いられる。

【0054】ロジウムイオン含有化合物は通常3価の塩または錯塩が好ましい。例えばヘキサクロロロジウム酸カリウム、ヘキサプロモロジウム酸ナトリウム、ヘキサクロロロジウム酸アンモニウム等が用いられる。鉄イオン含有化合物は、2価または3価の鉄イオン含有化合物で、好ましくは用いられる濃度範囲で水溶性をもつ鉄塩または鉄錯塩である。特に好ましくは、ハロゲン化銀粒子に含有させやすい鉄錯塩である。例えば塩化第一鉄、塩化第二鉄、水酸化第一鉄、水酸化第二鉄、チオシアン化第一鉄、チオシアン化第二鉄、ヘキサシアノ鉄(II)錯塩、ヘキサシアノ鉄(III)錯塩、チオシアン酸第一鉄錯塩やチオシアン酸第二鉄錯塩などがある。また、欧州特許EPO、336、426A号に記載されているよう

な少なくとも4つのシアン配位子を有する6配位金属錯体も好ましく用いられる。

【0055】上記の金属イオン提供化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に、分散媒になるゼラチン水溶液中、ハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中、またはその他の水溶液中、あるいは予め金属イオンを含有せしめたハロゲン化銀微粒子の形で添加しこの微粒子を溶解させる、等の手段によって本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有せしめることができる。また、本発明で用いられる金属イオンを該粒子中に含有せしめるには、粒子形成前、粒子形成中、粒子形成直後のいずれかで行うことができる。これは、金属イオンを粒子のどの位置に含有させるかによって変えることができる。

【0056】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、化学増感を施される。化学増感法については、不安定硫黄化合物の添加に代表される硫黄増感、金増感に代表される貴金属増感、あるいは還元増感等を単独もしくは併用して用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号の第18頁右下欄から第22頁右上欄に記載のものが好ましく用いられる。

【0057】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、当業界に知られる金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、レーザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を更に小さくすることができるからである。金増感を施すには、塩化金酸もしくはその塩、チオシアン酸金類あるいはチオ硫酸金類等の化合物を用いることができる。これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀

1モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。

【0058】本発明においては、金増感を他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感等と組み合わせてもよい。

【0059】本発明に用いられる乳剤には、チオスルホン酸化合物及びスルフィン酸化合物を含有することが好ましい。特に、一般式(X)、(Y)でそれぞれ表わされるチオスルホン酸化合物及びスルフィン酸化合物を含有することが好ましい。

【0060】

【化10】

一般式(X)



一般式(Y)

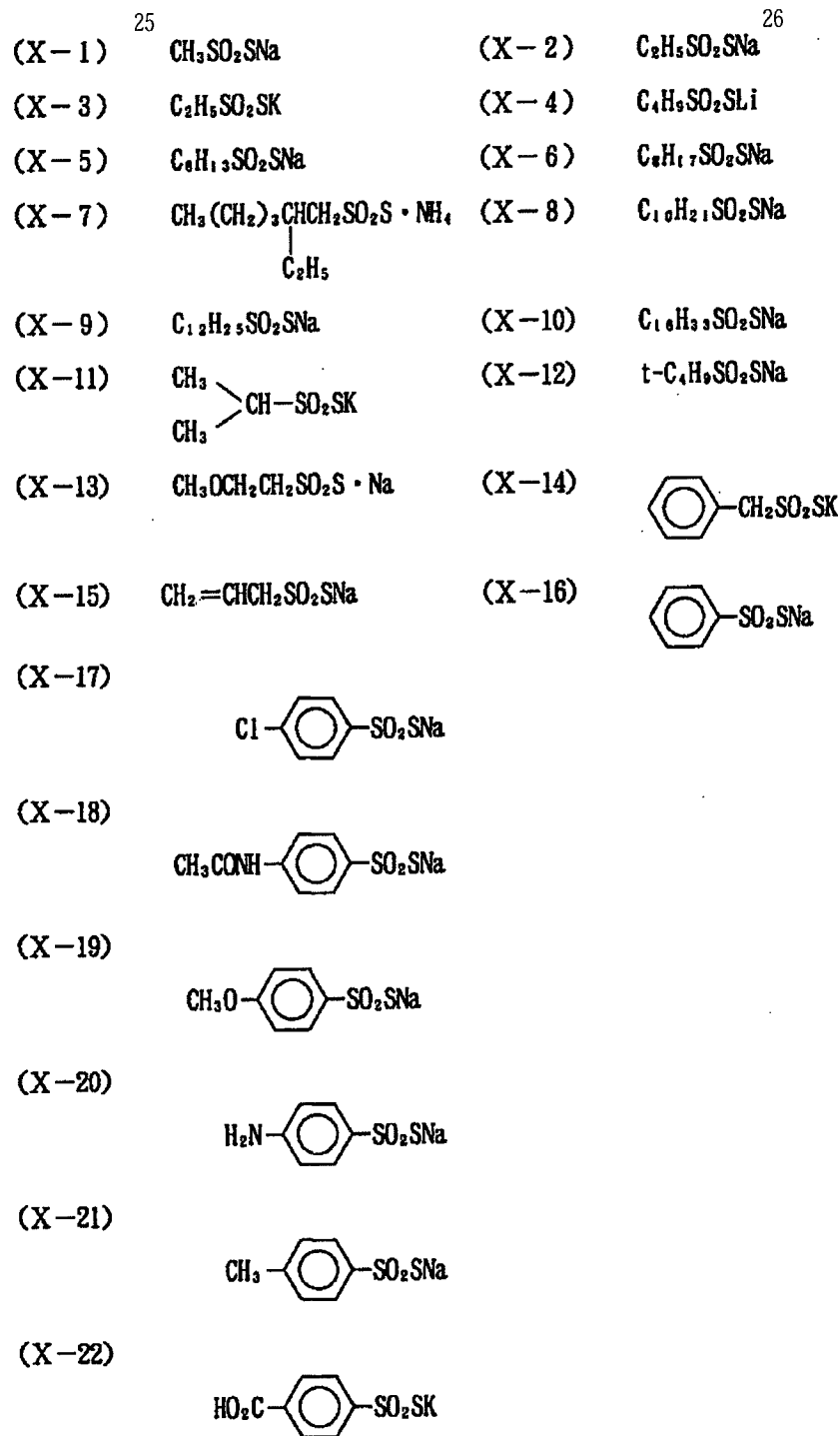


【0061】一般式(X)及び一般式(Y)において、 R^{21} 及び R^{22} は互いに独立に脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わし、 M^{21} 及び M^{22} は互いに独立に陽イオンを表わす。一般式(X)及び一般式(Y)中の R^{21} 及び R^{22} で表わされる脂肪族基は、直鎖、分岐、環状アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基を含み、その炭素数に特に制限はないが、水；メタノールやエタノールなどの低級アルコールや酢酸エチル等の有機溶媒；又は、これらの混合溶媒に溶解する程度の炭素数が好ましい。 R^{21} 及び R^{22} で表わされる芳香族基としては、フェニル基やナフチル基が含まれ、また複素環基としては、ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子又は硫黄原子の少なくとも1つを含む5～7員環が好ましく、この環は、飽和でも不飽和でもよい。またベンゼン環等の他の環が縮合したものでもよい。これらの脂肪族基、芳香族基及び複素環基に置換し得る置換基としては、その数や種類に特に制限はないが、先に挙げたような水や有機溶媒もしくはその混合溶媒への溶解を促進するもの、または少なくとも妨げないものが好ましい。

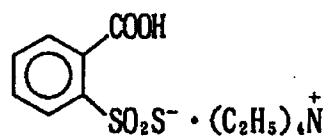
【0062】置換基の具体例としては、アルコキシ基、アリアル基、アルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、複素環基等が挙げられる。 M^{21} 及び M^{22} で表わされる陽イオンとしては、アルカリ金属(例えば、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+)、アンモニウムイオン(NH_4^+ 、テトラエチルアンモニウムイオン)等が挙げられる。以下にチオスルホン酸化合物とスルフィン酸化合物の代表的な具体例を挙げる。

【0063】

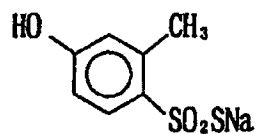
【化11】



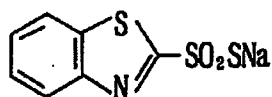
27
(X-23)



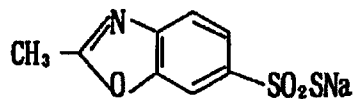
(X-24)



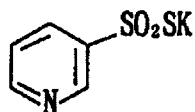
(X-25)



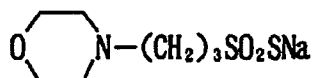
(X-26)



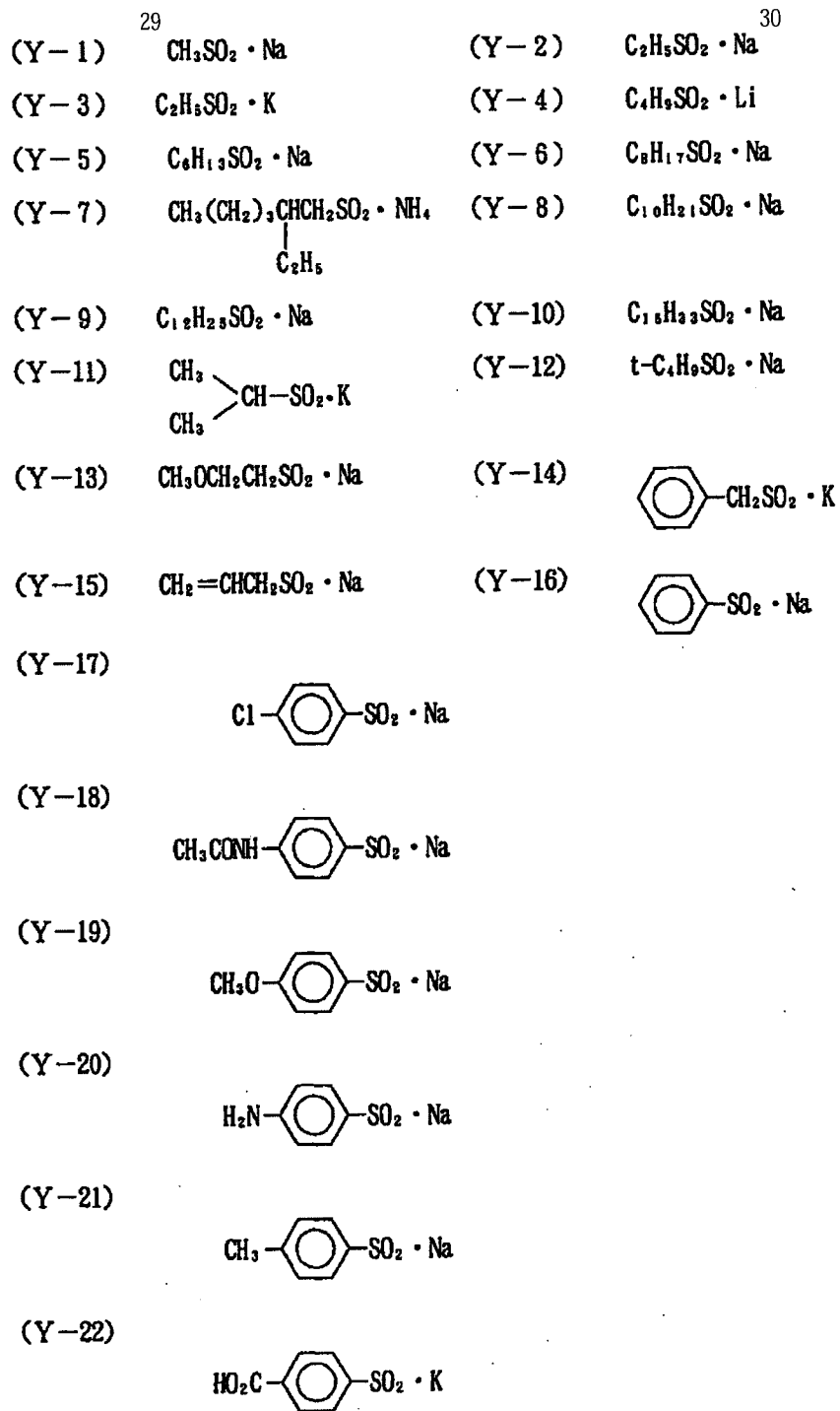
(X-27)



(X-28)

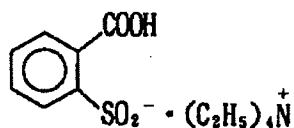


【0065】チオスルホン酸化合物の添加量はハロゲン 40 である。
 化銀1モルあたり、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3}$ 【0066】
 モル、より好ましくは $3 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルであ 【化13】

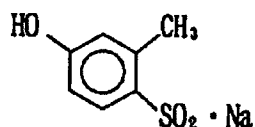


(Y-23)

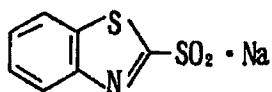
31



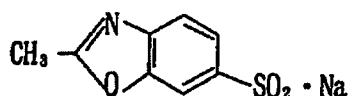
(Y-24)



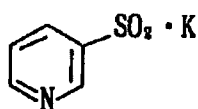
(Y-25)



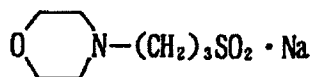
(Y-26)



(Y-27)



(Y-28)



【0068】スルフィン酸化合物の添加量は、ハロゲン化銀1モルあたり、好ましくは 1×10^{-6} モル～ 1×10^{-3} モル、より好ましくは 3×10^{-6} ～ 4×10^{-4} モルである。チオスルホン酸化合物及びスルフィン酸化合物は、添加する量を予め混合した状態に置き、同時に添加することが好ましい。その混合液の添加位置は、いずれかの工程に限定されるものではないが、粒子形成中及び化学増感工程中に添加することが好ましい。粒子形成50%終了までに添加し、化学増感初期に添加することが更に好ましい。

【0069】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤には、乳剤の、あるいは感光材料の、製造工程、保存中あ

るいは写真処理中のかぶりを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアイジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に、1-フェニル5-メルカプトテトラゾールなど）、メルカプトピリミジン類、メルカプトトリアジン類など；例えばオキサゾ

リンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン）ペンタアザインデン類；ベンゼンチオスルホン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アミドなどのようなかぶり防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。特に好ましいのは、メルカプトテトラゾール類である。これは、かぶり防止、安定化以外に高照度感度を更に高める働きがあり好ましい。

【0070】本発明に係るハロゲン化銀カラー写真感光材料には親水性バインダーとしてゼラチンを用いるが、必要に応じて他のゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、ゼラチン以外の蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体のごとき合成親水性高分子物質等の親水性コロイドもゼラチンと併せて用いることができる。

【0071】本発明に係わるハロゲン化銀カラー写真感光材料に用いられるゼラチンは、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチンのいずれでもよく、また牛骨、牛皮、豚皮などのいずれを原料として製造されたゼラチンでもよいが、好ましくは牛骨、豚皮を原料とした石灰処理ゼラチンである。

【0072】本発明において、支持体よりハロゲン化銀乳剤層を塗設した側にある支持体から最も離れた親水性コロイド層までの感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層中に含有される親水性バインダーの総量は、迅速処理の観点から、 6.5 g/m^2 以下、最も好ましくは 5.5 g/m^2 以下でかつ 4.0 g/m^2 以上である。親水性バインダー量が少ないと、特に発色現象と水洗工程の迅速化に有効である。

【0073】本発明においては、全てのハロゲン化銀乳剤層における〔親水性バインダー量/ハロゲン化銀厚〕比は1.5以上が好ましい。以後、本発明においてこの比率を $[B/A \text{ g X}]$ 比と言う。ここで親水性バインダー量とは該ハロゲン化銀乳剤層の 1 m^2 あたりの親水性バインダー量（ g/m^2 ）を言う。親水性バインダー量を比重で除すると厚さを表し、本発明において親水性バインダー量とは厚さに比例した量であることがわかる。一方、ハロゲン化銀乳剤厚とは該ハロゲン化銀乳剤層において支持体と垂直方向にハロゲン化銀乳剤粒子の占める厚さ（ μm ）を言う。本発明においてはハロゲン化銀乳剤層が理想的に塗布されているとして、立方体粒子の場合には立方体の辺長（ μm ）を、平板状粒子の場合には主平面に垂直方向の厚さ（ μm ）をハロゲン化銀乳剤厚とする。また、異なるサイズのハロゲン化銀乳剤粒子が混合して使用される場合においては、それぞれの粒子の質量平均をハロゲン化銀乳剤厚とする。

【0074】本発明における $[B/A \text{ g X}]$ 比は以上の定義より明らかなように、その比が大きくなると乳剤層

中における乳剤厚が相対的に小さくなるのがわかる。本発明においては圧力かぶり筋の抑制および処理混色低減の観点から $[B/A \text{ g X}]$ 比は1.50以上であり、好ましくは1.70以上、更に好ましくは1.90以上、最も好ましくは6.0以上である。

【0075】本発明においてイエローカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層は支持体上のいずれの位置に配置されてもかまわないが、マゼンタカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層またはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層よりも支持体から離れた位置に塗設されていることが好ましい。また、発色現象促進、脱銀促進、増感色素による残色の低減の観点からは、イエローカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層より、支持体から最も離れた位置に塗設されていることが好ましい。更に、 Bl ix 退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層の中央の層が好ましく、光退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は最下層が好ましい。また、イエロー、マゼンタおよびシアンのそれぞれの発色性層は2層または3層からなってもよい。例えば、特開平4-75055号、同9-114035号、同10-246940号、米国特許第5, 576, 159号等に記載のように、ハロゲン化銀乳剤を含有しないカプラー層をハロゲン化銀乳剤層に隣接して設け、発色層とすることも好ましい。

【0076】イエローカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層は好ましくはハロゲン化銀乳剤層よりも支持体から最も離れて塗設されるが、該イエローカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層において、親水性バインダー量は好ましくは 1.35 g/m^2 以下、更に好ましくは 1.25 g/m^2 以下、最も好ましくは 1.20 g/m^2 以下 0.60 g/m^2 以上である。また、ハロゲン化銀乳剤厚は立方体粒子を用いる場合の辺長は、好ましくは $0.80 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.75 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $0.70 \mu\text{m}$ 以下 $0.30 \mu\text{m}$ 以上であり、平板状粒子を用いる場合の辺長は、好ましくは $0.40 \mu\text{m}$ 以下 $0.02 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.30 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、更に好ましくは $0.20 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $0.15 \mu\text{m}$ 以下 $0.05 \mu\text{m}$ 以上である。平板状粒子のアスペクト比は2~10が好ましく、更に好ましくは3~8である。また、ハロゲン化銀乳剤は感度や階調その他の写真性能を制御するためには大きさや形状の異なるものを混合して使用することが好ましい。

【0077】本発明において、ハロゲン化銀乳剤の塗布量は 0.60 g/m^2 以下 0.10 g/m^2 以上が好ましく、更に好ましくは 0.55 g/m^2 以下 0.20 g/m^2 以上、最も好ましくは 0.50 g/m^2 以下 0.25 g/m^2 以上である。

【0078】シアン発色性層およびマゼンタ発色性層に対して立方体のハロゲン化銀乳剤粒子を用いる場合、そ

の辺長は好ましくは $0.50\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.40\mu\text{m}$ 以下 $0.10\mu\text{m}$ 以上である。

【0079】本発明において、写真層構成の膜厚とは、支持体よりも上層の写真層構成の処理前の厚さを表す。具体的には以下のいずれかの方法により求めることができる。まず第一には、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を支持体に対して垂直に切断し、その切断面を顕微鏡で観察することで求められる。第二の方法としては、写真層構成中の各成分の塗設量(g/m^2)と比重から膜厚を計算する方法である。例えば、写真用に使用される代

表的なゼラチンの比重は $1.34\text{g}/\text{ml}$ 、塩化銀の比重は $5.59\text{g}/\text{ml}$ であり、その他の親油的添加剤についても塗布前に測定しておくことで、第二の方法で膜厚を算出することができる。

【0080】本発明において、写真層構成の好ましい膜厚は、 $9.0\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $8.0\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $7.0\mu\text{m}$ 以下 $3.5\mu\text{m}$ 以上である。

【0081】本発明において、疎水性写真用素材とは、色素形成カプラーを除く油溶分であり、油溶分とは、処理後に感光材料中に残存する親油性成分である。具体的には色素形成カプラー、高沸点有機溶媒、混色防止剤、紫外線吸収剤、親油性添加剤、親油性ポリマーないしはポリマーラテックス、マツト剤、すべり剤等であり、通常、親油性微粒子として写真構成層に添加されているものである。従って、水溶性染料、硬膜剤、水溶性添加剤、ハロゲン化銀乳剤などは油溶分には該当しない。また通常、親油性微粒子を調製する際に界面活性剤が用いられるが、本発明においては界面活性剤は油溶分としては扱わない。

【0082】本発明において好ましい油溶分の総量は $4.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下であり、更に好ましくは $4.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下、最も好ましくは $3.8\text{g}/\text{m}^2$ 以下 $3.0\text{g}/\text{m}^2$ 以上である。本発明において、色素形成カプラー含有層に含まれる疎水性写真用素材の質量(g/m^2)を該色素形成カプラーの質量(g/m^2)で除した値は 4.5 以下であることが好ましく、更に好ましくは 3.5 以下であり、最も好ましくは 3.0 以下である。

【0083】本発明において、写真層構成中の油溶分の親水性バインダーに対する比率は任意に設定できる。保護層以外の写真層構成における好ましい比率は質量比で $0.05\sim 1.50$ 、更に好ましくは $0.10\sim 1.40$ 、最も好ましくは $0.20\sim 1.30$ である。各層の比率を最適化することで、膜強度や耐傷性、カール特性を調節することができる。

【0084】本発明のカラー写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤としては、ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、本発明に規定するハロゲン化銀乳剤を含む。このうち、青感性乳剤層に本発明に規定するハロゲン化銀乳剤を使用するのが好ましい。本発明のカラー感

光材料に用いられるその他のハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀、(沃)塩臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀などを用いることができるが、特に迅速処理の目的から塩化銀含有率が $90\text{mol}\%$ 以上、更には $95\text{mol}\%$ 以上、特に $98\text{mol}\%$ 以上の高塩化銀乳剤の使用が好ましい。更に、臭化銀局在相を有することが好ましい。また、主平面が $\{100\}$ 面又は $\{111\}$ 面である平板状粒子を用いると、 $[B/AgX]$ 比を大きくすることができ、発色現象の迅速化、処理混色の低減などの点で好ましい。

【0085】本発明に係わる感光材料には、画像にシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許第337,490A2号の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料(中でもオキソノール系染料)を該感光材料の 680nm における光学反射濃度が 0.70 以上になるように添加したり、支持体の耐水性樹脂層中に2～4価のアルコール類(例えばトリメチロールエタン)等で表面処理された酸化チタンを 12 質量%以上(より好ましくは 14 質量%以上)含有させるのが好ましい。

【0086】本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、その他従来公知の写真用素材や添加剤を使用できる。例えば写真用支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。透過型支持体としては、セルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透過フィルム、更には2,6-ナフタレンジカルボン酸(NDCA)とエチレングリコール(EG)とのポリエステルやNDCAとテレフタル酸とEGとのポリエステル等に磁性層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。反射型支持体としては特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層(ラミネート層)の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射型支持体

が好ましい。

【0087】更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、蛍光増白剤は感材の親水性コロイド層中に分散してもよい。蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系が用いる事ができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されないが、好ましくは $1\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して $0.0005\sim 3$ 質量%であり、更に好ましくは $0.001\sim 0.5$ 質量%である。反射型支持体としては、透過型支持体、または上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性または第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

【0088】前記の反射型支持体はハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーブされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤またはカブリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエローカプラーおよびその乳化分散法、色像保存性改良剤（ステイン防止剤や褪色*

表1

要 素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
反射型支持体	第7欄12行目～ 12欄19行目	第35欄43行目～ 44欄1行目	第5欄40行目～ 9欄26行目
ハロゲン化銀乳剤	第72欄29行目～ 74欄18行目	第44欄36行目～ 46欄29行目	第77欄48行目～ 80欄28行目
異種金属イオン種	第74欄19行目～ 同欄44行目	第46欄30行目～ 47欄5行目	第80欄29行目～ 81欄6行目
保存安定剤またはカブリ防止剤	第75欄9行目～ 同欄18行目	第47欄20行目～ 同欄29行目	第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にメカトハロ環化合物)
化学増感法 (化学増感剤)	第74欄45行目～ 75欄6行目	第47欄7行目～ 同欄17行目	第81欄9行目～ 同欄17行目
分光増感法 (分光増感剤)	第75欄19行目～ 76欄45行目	第47欄30行目～ 49欄6行目	第81欄21行目～ 82欄48行目
シアンカプラー	第12欄20行目～ 39欄49行目	第62欄50行目～ 同欄16行目	第88欄49行目～ 89欄16行目
イエローカプラー	第87欄40行目～ 88欄3行目	第63欄17行目～ 同欄30行目	第89欄17行目～ 同欄30行目
マゼンタカプラー	第88欄4行目～ 同欄18行目	第63欄3行目～ 64欄11行目	第31欄34行目～ 77欄44行目と 第88欄32行目～ 同欄46行目
カプラーの乳化分散法	第71欄3行目～ 72欄11行目	第61欄36行目～ 同欄49行目	第87欄35行目～ 同欄48行目

*防止剤)、染料(着色層)、ゼラチン種、感材の層構成や感材の被膜pHなどについては、表1～2の特許に記載のものが本発明に好ましく適用できる。

【0089】

【表1】

【0090】

※ ※ 【表2】

表2

要 素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
色像保存性改良剤(ステイン防止剤)	第39欄50行目～ 70欄9行目	第61欄50行目～ 62欄49行目	第87欄49行目～ 88欄48行目
褪色防止剤	第70欄10行目～ 71欄2行目		
染料(着色剤)	第77欄42行目～ 78欄41行目	第7欄14行目～ 19欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目	第9欄27行目～ 18欄10行目
ゼラチン種	第78欄42行目～ 同欄48行目	第51欄15行目～ 同欄20行目	第83欄13行目～ 同欄19行目
感材の層構成	第39欄11行目～ 同欄26行目	第44欄2行目～ 同欄35行目	第31欄38行目～ 32欄33行目
感材の被膜pH	第72欄12行目～ 同欄28行目		
走査露光	第76欄6行目～ 77欄41行目	第49欄7行目～ 50欄2行目	第82欄49行目～ 83欄12行目
現像液中の保恒剤	第88欄19行目～ 89欄22行目		

【0091】本発明において併用されたシアン、マゼンタおよびイエローカプラーとしては、その他、特開昭62-215272号の第91頁右上欄4行目～121頁左上欄6行目、特開平2-33144号の第3頁右上欄14行目～18頁左上欄末行目と第30頁右上欄6行目～35頁右下欄11行目や欧州特許第355、660A2号の第4頁15行目～27行目、5頁30行目～28

頁末行目、45頁29行目～31行目、47頁23行目～63頁50行目、特開平8-122984号、特開平9-222704号等に記載のカプラーも有用である。また、シアンカプラーとしては、ピロロトリアゾール系カプラーが好ましく用いられ、特開平5-313324号の一般式(I)又は(II)で表されるカプラーおよび特開平6-347960号の一般式(I)で表されるカ

プラー並びにこれらの特許に記載されている例示カプラーが特に好ましい。

【0092】本発明においては公知の混色防止剤を用いることができるが、その中でも以下に挙げる特許に記載のものが好ましい。例えば、特開平5-333501号に記載の高分子のレドックス化合物、W098/33760号、米国特許第4,923,787号等に記載のフェニドンやヒドラジン系化合物、特開平5-249637号、同10-282615号、独国特許第19629142A1号等に記載のホワイトカプラーを用いることができる。また、特に、現像液のpHを上げ、現像の迅速化を行う場合には、独国特許第19618786A1号、同第19806846A1号、欧州特許第839,623A1号、同第842,975A1、仏国特許第2760460A1号等に記載のレドックス化合物を用いることも好ましい。

【0093】本発明においては、紫外線吸収剤として、モル吸収係数の高い紫外線吸収剤を用いることが好ましい。このような化合物としては、例えば、トリアジン骨核を有する化合物が挙げられ、特開昭46-33350号、同55-152776号、特開平5-197074号、同5-232630号、同5-307232号、同6-211813号、同8-53427号、同8-234364号、同8-239368号、同9-31067号、同10-115898号、同10-147577号、同10-182621号、特表平8-501291号、欧州特許第711,804A号及び独国特許第19739797A号等に記載のものが好ましい。

【0094】本発明に用いる防菌・防黴剤としては特開昭63-271247号に記載のものが有用である。感光材料を構成する写真層に用いられる親水性コロイドとしては、ゼラチンが好ましく、特に鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは5ppm以下、更に好ましくは3ppm以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは20mg/m²以下、更に好ましくは10mg/m²以下、最も好ましくは5mg/m²以下である。

【0095】本発明の感光材料は、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線(CRT)を用いた走査露光方式にも適している。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

【0096】感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極線管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法(面順次露光)を採っても良く、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

【0097】本発明の感光材料は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源(SHG)等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式に好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源(SHG)を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0098】このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わせて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光における露光時間は、画素密度を400dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては10⁻⁴秒以下、更に好ましくは10⁻⁵秒以下である。

【0099】本発明に適用できる好ましい走査露光方式については、前記の表に掲示した特許に詳しく記載されている。また本発明の感光材料を処理するには、特開平2-207250号の第26頁右下欄1行目~34頁右上欄9行目、及び特開平4-97355号の第5頁左上欄17行目~18頁右下欄20行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。また、この現像液に使用する保恒剤としては、前記の表に掲示した特許に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0100】本発明の感光材料を露光後、現像する方式としては、少なくとも発色現像と漂白(漂白または定着)を含む工程で現像処理されるものであり、好ましくは発色現像、漂白定着(漂白および定着)、水洗の順に現像処理するものであるが、従来のアルカリ剤と現像主

薬を含む現像液で現像する方法、現像主薬を感光材料に内蔵し現像主薬を含まないアルカリ液などのアクチベーター液で現像する方法などの湿式方式のほか、処理液を用いない熱現像方式などを用いることができる。特に、アクチベーター方法は、現像主薬を処理液に含まないため、処理液の管理や取扱いが容易であり、また廃液処理時の負荷が少なく環境保全上の点からも好ましい方法である。アクチベーター方法において、感光材料中に内蔵される現像主薬またはその前駆体としては、例えば、特開平8-234388号、同9-152686号、同9-152693号、同9-211814号、同9-160193号に記載されたヒドラジン型化合物が好ましい。

【0101】また、感光材料の塗布量を低減し、過酸化水素を用いた画像増幅処理（補力処理）する現像方法も好ましく用いられる。特に、この方法をアクチベーター方法に用いることは好ましい。具体的には、特開平8-297354号、同9-152695号に記載された過酸化水素を含むアクチベーター液を用いた画像形成方法が好ましく用いられる。アクチベーター方法において、アクチベーター液で処理後、通常脱銀処理されるが、低量の感光材料を用いた画像増幅処理方法では、脱銀処理を省略し、水洗または安定化処理といった簡易な方法を行うことができる。また、感光材料から画像情報をスキャナー等で読み取る方式では、撮影用感光材料などの様に高量の感光材料を用いた場合でも、脱銀処理を不要とする処理形態を採用することができる。

【0102】本発明で用いられるアクチベーター液、脱銀液（漂白／定着液）、水洗および安定化液の処理素材や処理方法は公知のものを用いることができる。好ましくは、リサーチ・ディスクロージャー Item 36544（1994年9月）第536頁～第541頁、特開平8-234388号に記載されたものを用いることができる。

【0103】本発明において、発色現像時間とは、感光材料が発色現像液に入ってから次の処理工程の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料が発色現像液中に浸漬されている時間（いわゆる液中時間）と、感光材料が発色現像液を離れ次の処理工程の漂白定着浴に向けて空气中を搬送されている時間（いわゆる空中時間）との両者の合計を発色現像時間という。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液に入ってから次の水洗又は安定化液に入るまでの時間をいう。また、水洗又は安定化時間とは、感光材料が水洗又は安定化液に入ってから乾燥工程に向けて液中にある時間（いわゆる液中時間）をいう。本発明が目的とする迅速処理においては、発色現像時間は好ましくは30秒以下、更に好ましくは20秒以下、最も好ましくは15秒以下6秒以上である。同様に、漂白定着時間は好ましくは30秒以下、更に好ま

しくは20秒以下、最も好ましくは15秒以下6秒以上である。また、水洗又は安定化時間は、好ましくは40秒以下、更に好ましくは30秒以下、最も好ましくは20秒以下6秒以上である。

【0104】本発明に関する乾燥方法はカラー写真感光材料の迅速な乾燥に関する従来知られている方法ならびにかなる方法でもよいが、本発明の目的から、カラー写真感光材料を20秒以内、好ましくは15秒以内、最も好ましくは5秒～10秒で乾燥できることが好ましい。乾燥方式としては接触加熱方式又は温風吹き付け方式のいずれの方式でもよいが、接触加熱方式と温風吹き付け方式の組み合わせによる構成が、いずれか一方の方式による場合と比較して迅速な乾燥が可能になるため好ましい。乾燥方法に関する本発明の更に好ましい態様は、感光材料をヒートローラによって接触加熱した後に、多孔板又はノズル群から感光材料に向けて吹き出される温風によって送風乾燥する方式である。送風乾燥部分においては感光材料の受熱面積単位面積当たり吹き付ける温風の質量速度が $1000 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{hr}$ 以上であることが好ましい。また、送風吹き出し口形状としては、圧力損失の少ない形状であることが好ましく、例えば、特開平9-33998号に記載の第7～第15図が挙げられる。本発明の感光材料は迅速処理性と高感度を有し、圧力かぶりが小さく、面露光だけでなく、特に高照度走査露光に適性を有するものであるため、上記の発色現像時間で良好な画像が得られる。

【0105】

【実施例】以下に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0106】実施例1

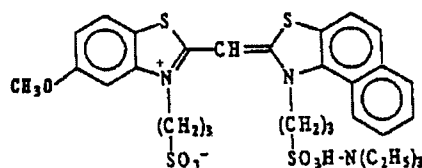
（乳剤BLAの調製）

（塩化銀含有率91%の塩化臭化銀 {111} 平板粒子乳剤の調製）水1.2リットル中に塩化ナトリウム2.0g及び不活性ゼラチン2.8gが添加され、33℃に保たれた容器中に、攪拌しながら硝酸銀水溶液60ml（硝酸銀9g）と塩化ナトリウム水溶液60ml（塩化ナトリウム3.2g）をダブルジェット法により1分間で添加した。添加終了1分後に晶癖制御剤1を1ミリモル添加した。さらに1分後塩化ナトリウム3.0gを添加した。次の25分間で反応容器の温度を60℃に昇温した。60℃で16分間熟成した後、10%フタル化ゼラチン水溶液290gと晶癖制御剤1を0.8ミリモルを加えた。この後、硝酸銀水溶液754ml（113g）と塩化ナトリウム水溶液768ml（塩化ナトリウム41.3g）を28分間かけて加速された流量で添加した。この間、21分から28分にかけて沃化カリウム0.48g、黄血塩11ミリグラムを含む0.25Mの塩化ナトリウム水溶液30mlを加えた。その後75℃に昇温し、硝酸銀水溶液を8モル%と2%濃度の臭化カリウム8モル%分を同時にゆっくり添加した。この

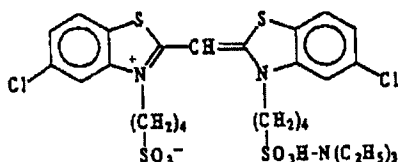
43

際、六塩化イリジウム(IV)カリウム水溶液を総銀量の1モルに対し 3×10^{-7} モル添加した。さらに、青感性分光増感色素A、B、Cをトータルで銀1モルあたり 8×10^{-4} モル添加し、ドデシルベンゼンスルホン酸ナト*

増感色素A



増感色素B



【0108】40℃にて沈降水洗を行い、脱塩を施した。さらに石灰処理ゼラチン100gを加え、pH6.2, pAg7.0に調製した。その後、チオスルホン酸ナトリウム及びスルフィン酸ナトリウムの混合液(銀1モルあたり、それぞれ 4×10^{-4} 、 1×10^{-4} モル)を添加し、塩化金酸、及び1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを用いて、最適に化学増感した。電子顕微鏡写真から、粒子の形状は、主平面が

【0109】(乳剤BLBの調製)

(塩化銀含有率97%の塩沃化銀{111}平板粒子乳剤の調製)乳剤BLAにおいて、75℃で行った硝酸銀水溶液と臭化カリウム水溶液の添加で、それぞれ8モル%分をそれぞれ1モル%分にし、その75%終了後に六塩化イリジウム(IV)カリウム水溶液を総銀量の1モル

【0110】紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆してなる支持体の表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシ

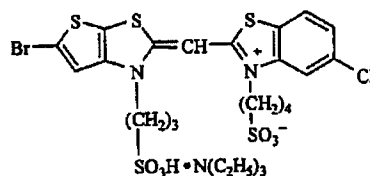
44

*リウム(DBS)を12g添加し、75℃に昇温して30分間放置した。

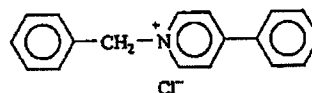
【0107】

【化15】

増感色素C



晶癖制御剤1



ルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、さらに第一層~第七層の写真構成層を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料の試料(101)を作製した。各写真構成層用の塗布液は、以下のようにして調製した。

【0111】第一層塗布液調製

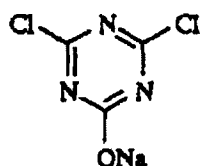
イエローカプラー(ExY)57g、色像安定剤(Cpd-1)7g、色像安定剤(Cpd-2)4g、色像安定剤(Cpd-3)7g、色像安定剤(Cpd-8)2gを溶媒(Solv-1)21g及び酢酸エチル80mlに溶解し、この液を4gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む23.5質量%ゼラチン水溶液220g中に高速攪拌乳化機(ディゾルバー)で乳化分散し、水を加えて900gの乳化分散物Aを調製した。一方、前記乳化分散物Aと乳剤BLAとを混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

【0112】第二層~第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩(H-1)、(H-2)、(H-3)を用いた。また、各層にAb-1、Ab-2、Ab-3、及びAb-4をそれぞれ全量が15.0mg/m²、60.0mg/m²、5.0mg/m²及び10.0mg/m²となるように添加した。

【0113】

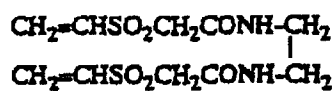
【化16】

45
(H-1) 硬膜剤

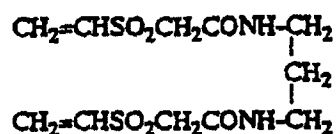


(ゼラチン当り 1.4 質量 % 使用)

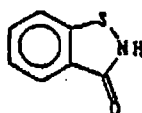
(H-2) 硬膜剤



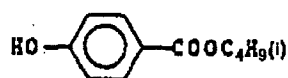
(H-3) 硬膜剤



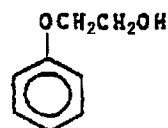
(Ab-1) 防腐剤



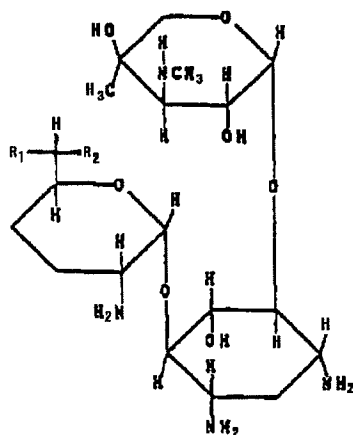
(Ab-2) 防腐剤



(Ab-3) 防腐剤



(Ab-4) 防腐剤



	R ₁	R ₂
a	-CH ₃	-NHCH ₃
b	-CH ₃	-NH ₂
c	-H	-NH ₂
d	-H	-NHCH ₃

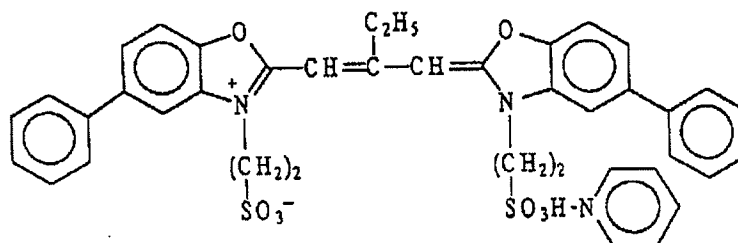
a, b, c, d の 1:1:1:1 混合物 (モル比)

【0114】 緑及び赤感性乳剤層の塩臭化銀乳剤には、
以下の分光増感色素をそれぞれ用いた。
緑感性乳剤層

【0115】
【化17】

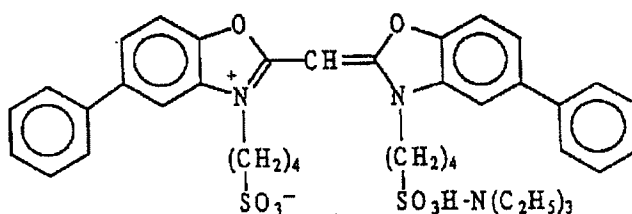
(増感色素D)

47

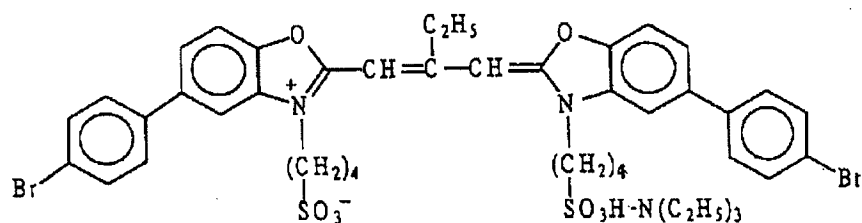


48

(増感色素E)



(増感色素F)



【0116】(増感色素Dをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 3.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 3.6×10^{-4} モル、また、増感色素Eをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 7.0×10^{-5} モル、また、増感色素Fをハロゲン化銀1モル当

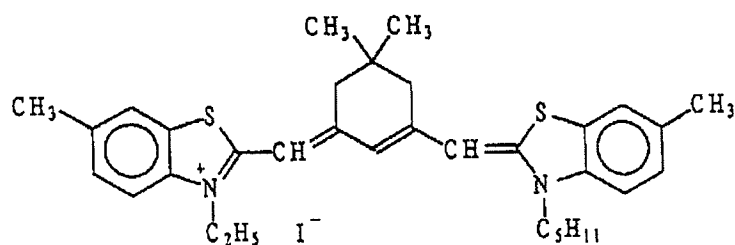
り、大サイズ乳剤に対しては 2.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 2.8×10^{-4} モル添加した。)赤感性乳剤層

【0117】

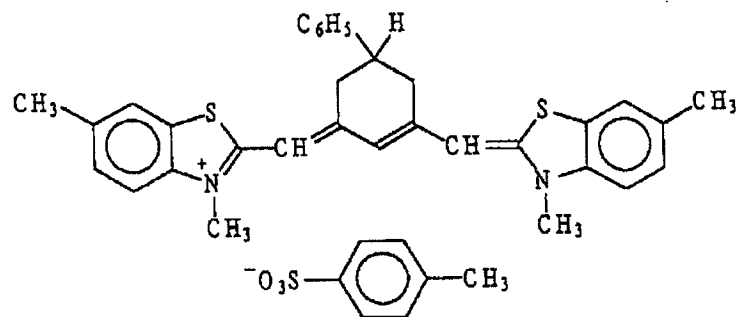
【化18】

49
(増感色素G)

50



(増感色素H)



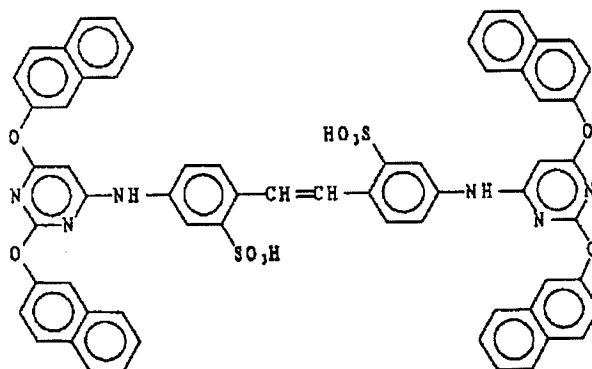
【0118】(増感色素GおよびHをそれぞれ、ハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 8.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 10.7×10^{-5} モル添加した。)

* さらに、以下の化合物Iを赤感性乳剤層にハロゲン化銀1モル当たり 3.0×10^{-3} モル添加した。)

【0119】

【化19】

(化合物I)



【0120】また、緑感性乳剤層および赤感性乳剤層に対し、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モル当り 3.3×10^{-4} モル、 1.0×10^{-3} モルおよび 5.9×10^{-4} モル添加した。さらに、第二層、第四層、第六層および第七層にも、それぞれ 0.2 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 、 0.6 mg/m^2 、 0.1 mg/m^2 となるように添加した。また、青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,

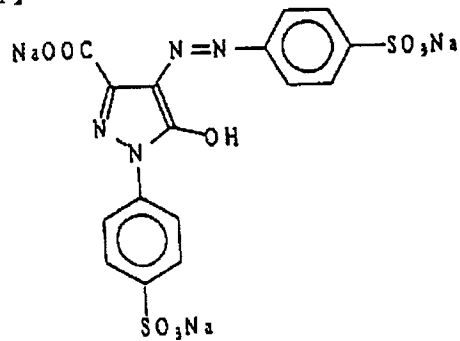
3, 3a, 7-テトラザインデンを、それぞれハロゲン化銀1モル当り、 1×10^{-4} モル、 2×10^{-4} モル添加した。また、赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス(質量比1:1、平均分子量200000~400000)を 0.05 g/m^2 を添加した。また第二層、第四層および第六層にカテコール-3, 5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ 6 mg/m^2 、 6 mg/m^2 、 18 mg/m^2 となるように添加した。また、イラジエーション防止のために、以下

の染料（カッコ内は塗布量を表す）を添加した。

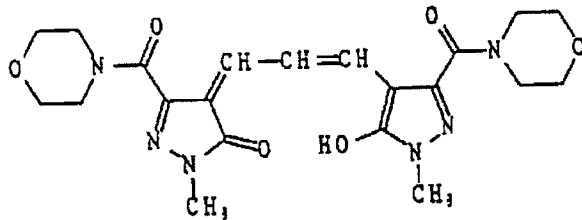
*【化20】

【0121】

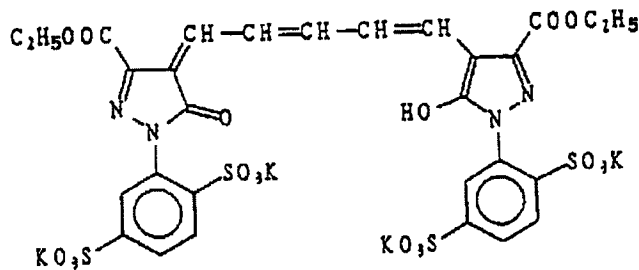
*



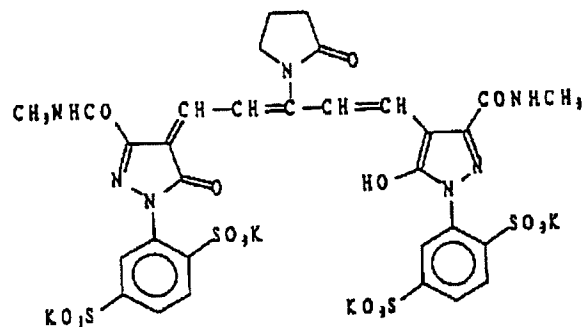
(2 mg/m²)



(2 mg/m²)



(3 mg/m²)



(7 mg/m²)

【0122】（層構成）以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量（g/m²）を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

第一層（青感性乳剤層）

乳剤BLA（試料101）

* [第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料（TiO₂；含有率16質量%、ZnO；含有率4質量%）と蛍光増白剤（4,4'-ビス（5-メチルベンゾオキサゾリル）スチルベン。含有率0.03質量%）、青味染料（群青）を含む]

*

53	54
ゼラチン	1. 25
イエローカプラー (E x Y)	0. 57
色像安定剤 (C p d-1)	0. 07
色像安定剤 (C p d-2)	0. 04
色像安定剤 (C p d-3)	0. 07
色像安定剤 (C p d-8)	0. 02
溶媒 (S o l v-1)	0. 21

【0123】

第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0. 99
混色防止剤 (C p d-4)	0. 09
色像安定剤 (C p d-5)	0. 018
色像安定剤 (C p d-6)	0. 13
色像安定剤 (C p d-7)	0. 01
溶媒 (S o l v-1)	0. 06
溶媒 (S o l v-2)	0. 22

【0124】

第三層 (緑感性乳剤層)

塩化銀乳剤B (立方体、平均粒子サイズ0. 45 μ mの大サイズ乳剤B' と0. 35 μ mの小サイズ乳剤B" との1:3混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0. 10と0. 08。各サイズ乳剤とも臭化銀0. 4モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた)

	0. 14
ゼラチン	1. 36
マゼンタカプラー (E x M)	0. 15
紫外線吸収剤 (U V-A)	0. 14
色像安定剤 (C p d-2)	0. 02
色像安定剤 (C p d-4)	0. 002
色像安定剤 (C p d-6)	0. 09
色像安定剤 (C p d-8)	0. 02
色像安定剤 (C p d-9)	0. 03
色像安定剤 (C p d-10)	0. 01
色像安定剤 (C p d-11)	0. 0001
溶媒 (S o l v-3)	0. 11
溶媒 (S o l v-4)	0. 22
溶媒 (S o l v-5)	0. 20

【0125】

第四層 (混色防止層)

ゼラチン	0. 71
混色防止層 (C p d-4)	0. 06
色像安定剤 (C p d-5)	0. 013
色像安定剤 (C p d-6)	0. 10
色像安定剤 (C p d-7)	0. 007
溶媒 (S o l v-1)	0. 04
溶媒 (S o l v-2)	0. 16

【0126】

第五層 (赤感性乳剤層)

塩化銀乳剤C (立方体、平均粒子サイズ0. 40 μ mの大サイズ乳剤C' と0. 30 μ mの小サイズ乳剤C" との5:5混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0. 09と0. 11。各サイズ乳剤とも臭化銀0. 8モ

ル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた)

	0. 1 2
ゼラチン	1. 1 1
シアンカプラー (E x C-2)	0. 1 3
シアンカプラー (E x C-3)	0. 0 3
色像安定剤 (C p d-1)	0. 0 5
色像安定剤 (C p d-6)	0. 0 6
色像安定剤 (C p d-7)	0. 0 2
色像安定剤 (C p d-9)	0. 0 4
色像安定剤 (C p d-10)	0. 0 1
色像安定剤 (C p d-14)	0. 0 1
色像安定剤 (C p d-15)	0. 1 2
色像安定剤 (C p d-16)	0. 0 3
色像安定剤 (C p d-17)	0. 0 9
色像安定剤 (C p d-18)	0. 0 7
溶媒 (S o l v-5)	0. 1 5
溶媒 (S o l v-8)	0. 0 5

【0127】

第六層 (紫外線吸収層)

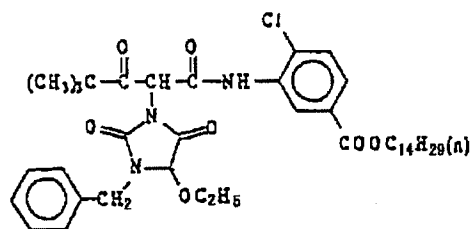
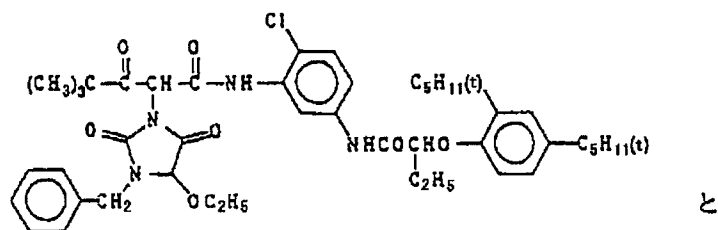
ゼラチン	0. 4 6
紫外線吸収剤 (U V-B)	0. 4 5
化合物 (S 1-4)	0. 0 0 1 5
溶媒 (S o l v-7)	0. 2 5

第七層 (保護層)

ゼラチン	1. 0 0
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度17%)	0. 0 4
流動パラフィン	0. 0 2
界面活性剤 (C p d-13)	0. 0 1

【0128】

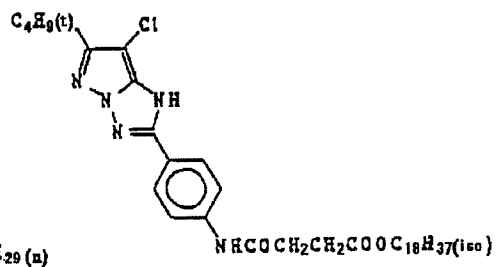
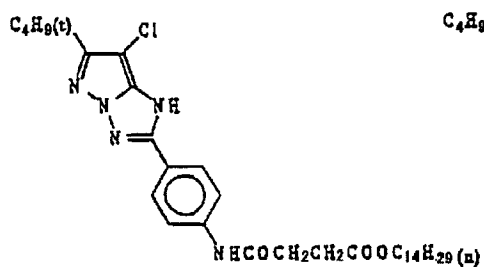
(ExY) イエローカプラー



の 70:30 混合物

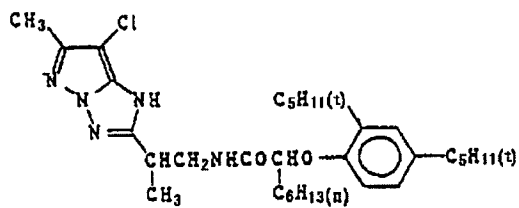
(モル比)

(ExM) マゼンタカプラー



と

と



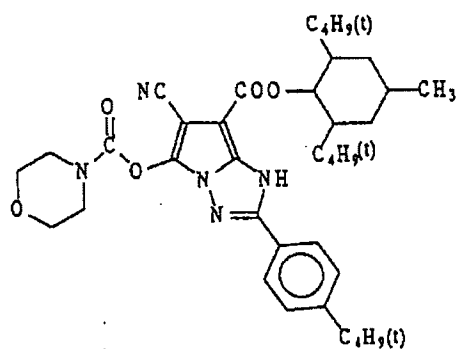
の 40:40:20 混合物

(モル比)

【0129】

【化22】

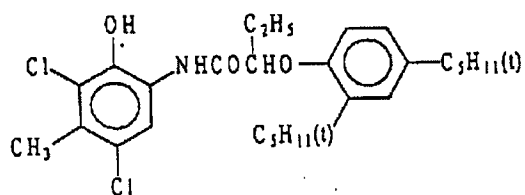
(ExC-2) シアンカブラー

* 【0130】
【化23】

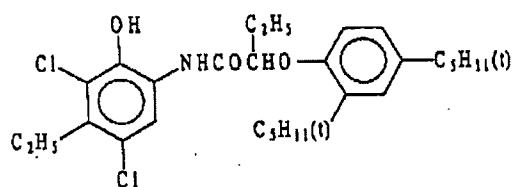
10

(ExC-3) シアンカブラー

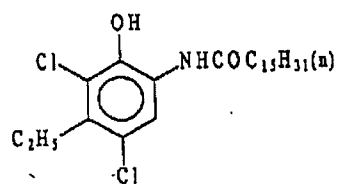
*



と



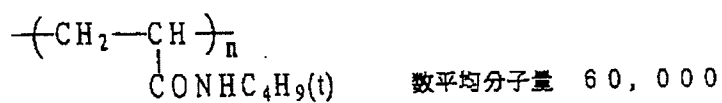
と

の 50 : 25 : 25 混合物
(モル比)

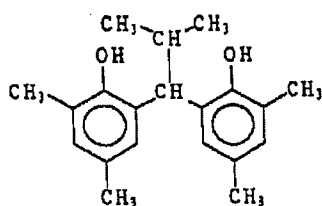
【0131】

【化24】

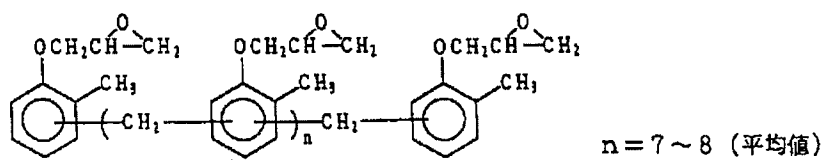
61
(Cpd-1) 色像安定剤



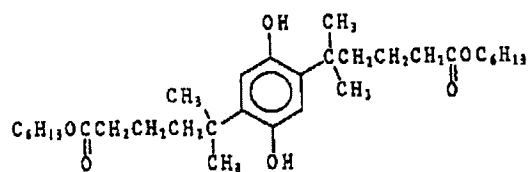
(Cpd-2) 色像安定剤



(Cpd-3) 色像安定剤



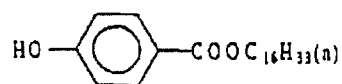
(Cpd-4) 混色防止剤



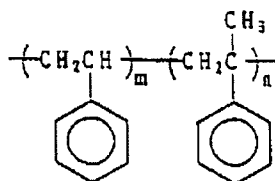
【0132】

【化25】

63
(Cpd-5) 色像安定剤



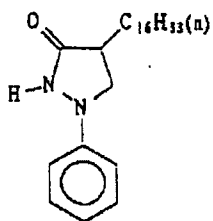
(Cpd-6) 色像安定剤



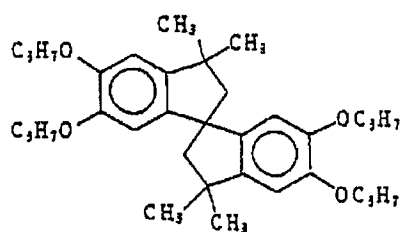
数平均分子量 600

m/n = 10/90

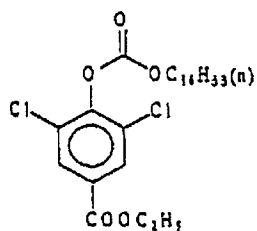
(Cpd-7) 色像安定剤



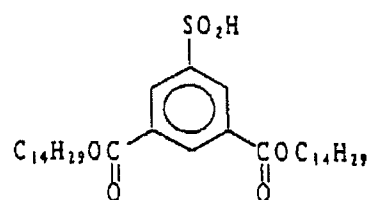
(Cpd-8) 色像安定剤



(Cpd-9) 色像安定剤



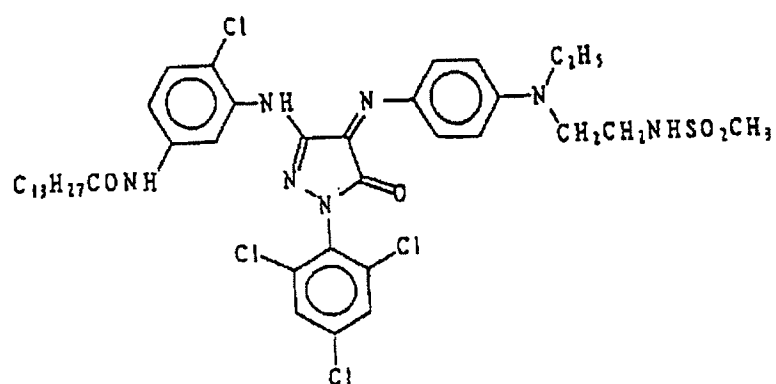
(Cpd-10) 色像安定剤



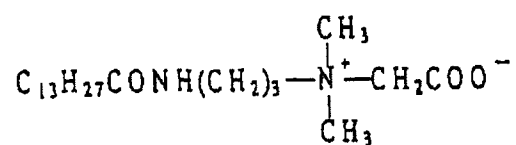
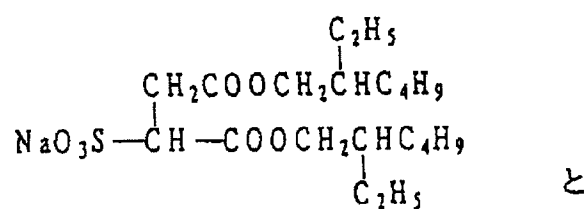
【0133】

【化26】

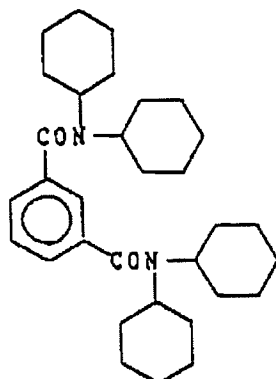
⁶⁵
(Cpd-11)



(Cpd-13) 界面活性剤



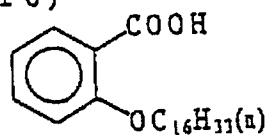
の 7 : 3 混合物
(モル比)

(Cpd-14)⁶⁷

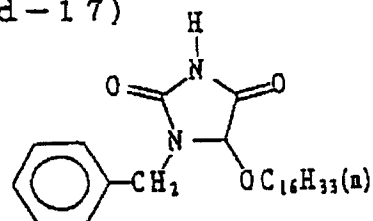
(Cpd-15)



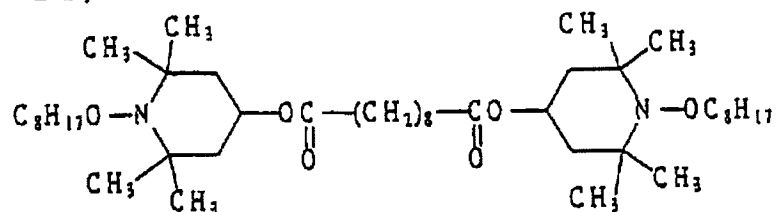
(Cpd-16)



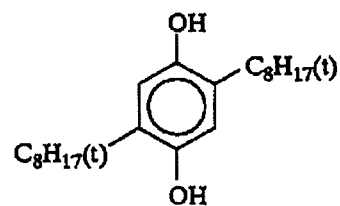
(Cpd-17)



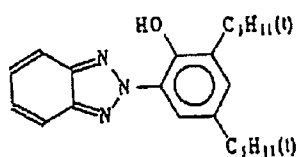
(Cpd-18)



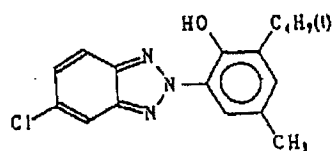
(Cpd-19) 混色防止剤



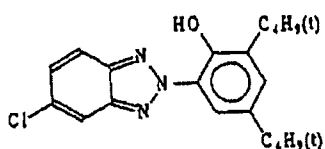
(UV-1) 紫外線吸収剤



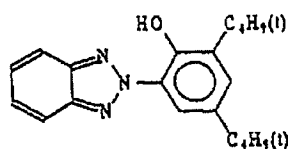
(UV-2) 紫外線吸収剤



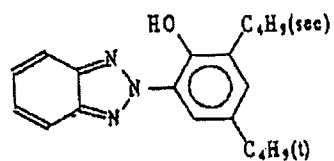
(UV-3) 紫外線吸収剤



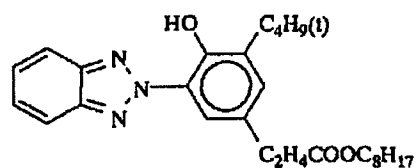
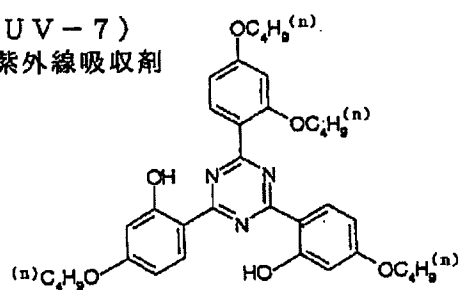
(UV-4) 紫外線吸収剤



(UV-5) 紫外線吸収剤



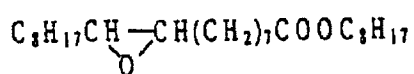
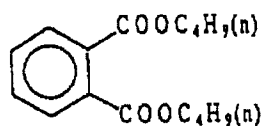
(UV-6) 紫外線吸収剤

(UV-7)
紫外線吸収剤

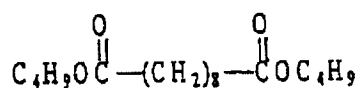
UV-A : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4=4/2/2/3の混合物 (質量比)

UV-B : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4/UV-5/UV-6=9/3/3/4/5/3の混合物 (質量比)

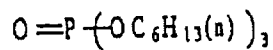
UV-C : UV-2/ UV-3/ UV-6/ UV-7=1/1/1/2 の混合物 (質量比)

(Solv-1)⁷¹(Solv-2)⁷²

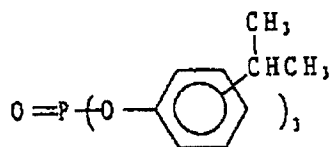
(Solv-3)



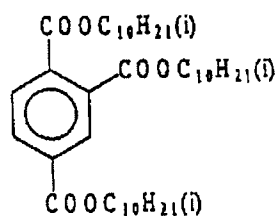
(Solv-4)



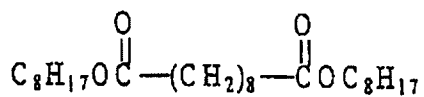
(Solv-5)



(Solv-7)

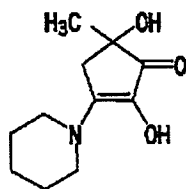


(Solv-8)



【0137】
【化30】

(S1-4)



40 乳剤BLBに変更した試料(201)を作製した。また、試料(101)及び(201)の第二層に表3に示す例示化合物を 4×10^{-6} モル/㎡添加し、表3に示す試料を作成した。

【0139】これらの試料の写真特性を調べるために以下のような試験を行った。

試験1 各試料のセンシトメトリー及び長時間現像への耐性の評価

各塗布試料に対して感光計(富士写真フイルム(株)製FWH型)を用いて、センシトメトリー用の階調露光を与えた。SP-1フィルターを装着し低照度10秒間露

【0138】同様にして試料(101)の乳剤BLAを 50

光した。露光後は、以下に示す発色現像処理A1及び処理A2を行った。

【0140】以下に処理工程を示す。

〔処理A1〕上記感光材料101を127mm巾のロール状に加工し、富士写真フイルム(株)製ミニラボプリンタープロセッサ P P 1 2 5 8 A Rを用いて像様露*

*光後、下記処理工程にてカラー現像タンク容量の2倍補充するまで、連続処理(ランニングテスト)を行った。このランニング液を用いた処理を処理A1とした。また、カラー現像処理を120秒間行う以外は処理A1と同様の処理を行った。これを処理A2とした。

処理工程	温度	時間	補充量*
カラー現像	38.5℃	45秒	45ミリリットル
漂白定着	38.0℃	45秒	35ミリリットル
リンス(1)	38.0℃	20秒	—
リンス(2)	38.0℃	20秒	—
リンス(3)	**38.0℃	20秒	—
リンス(4)	**38.0℃	30秒	121ミリリットル

*感光材料1m²当たりの補充量

**富士写真フイルム社製 リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス(3)に装置し、リンス(3)からリンス液を取り出し、ポンプにより逆浸透膜モジュール(RC50D)へ送る。同槽で得られた透過水はリンス(4)に供給し、濃縮水はリンス(3)に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50~300ミリリットル/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。

(リンスは(1)から(4)へのタンク向流方式とした。)

【0141】各処理液の組成は以下の通りである。

〔カラー現像液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
水	800ミリリットル	800ミリリットル
ジメチルポリシロキサン系界面活性剤	0.1g	0.1g
(シリコンKF351A/信越化学工業社製)		
トリ(イソプロパノール)アミン	8.8g	8.8g
エチレンジアミン四酢酸	4.0g	4.0g
ポリエチレングリコール(分子量300)	10.0g	10.0g
4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,3-		
ジスルホン酸ナトリウム	0.5g	0.5g
塩化カリウム	10.0g	—
臭化カリウム	0.040g	0.010g
トリアジニルアミノスチルベン系蛍光	2.5g	5.0g
増白剤(ハッコールFWA-SF/昭和化学社製)		
亜硫酸ナトリウム	0.1g	0.1g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	8.5g	11.1g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノ-4-アミノアニリン・3/2硫酸・1水塩	5.0g	15.7g
炭酸カリウム	26.3g	26.3g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH(25℃/水酸化カリウム及び硫酸にて調整)	10.15	12.50

【0142】

〔漂白定着液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
水	700ミリリットル	600ミリリットル
エチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム	47.0g	94.0g

75		76
エチレンジアミン四酢酸	1.4 g	2.8 g
m-カルボキシベンゼンスルフィン酸		
	8.3 g	16.5 g
硝酸(67%)	16.5 g	33.0 g
イミダゾール	14.6 g	29.2 g
チオ硫酸アンモニウム(750 g/リットル)		
	107.0ミリリットル	214.0ミリリットル
亜硫酸アンモニウム	16.0 g	32.0 g
重亜硫酸アンモニウム	23.1 g	46.2 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH(25℃/酢酸およびアンモニアにて調整)		
	6.0	6.0

【0143】

[リンス液]	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02 g	0.02 g
脱イオン水(導電度5 μ S/cm以下)		
	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	6.5	6.5

【0144】処理後の各試料のイエロー発色濃度を測定し、各試料における乳剤BLA及びBLBの10秒露光低照度感度を求めた。感度は、最低発色濃度より1.0高い発色濃度を与える露光量の逆数をもって規定し、試料(101)の現像処理した感度を100としたときの相対値で表わした。また、該感度点と濃度1.5での感度点との直線の傾きから階調を求めた。また、未露光部のイエロー発色濃度を測定し、被りを評価した。

【0145】試験2 各試料の漂白定着液混入への耐性の評価

前記現像液に前記の漂白定着液を、現像液1リットルあたり0.5ml添加する以外は、処理A1と同様に処理を行った。これを処理A3とする。処理A1と処理A3の感度差を求めた。ただし、この際感度は、最低発色濃度より1.5高い発色濃度を与える露光量の逆数をもって規定し、試料(101)をA1処理した感度を100としたときの相対値で表わした。これらの結果をまとめて、表3に示した。

【0146】

【表3】

表3

試料の内容			実験1結果 (基本的写真性能及び、 長時間現像への耐性の評価)			実験2結果 (漂白定着 液混入耐性 の評価)	備考	
試料 No.	第1層 乳剤 (AgCl 含率%)	第2層 例示化合 物	相対感度 (処理A1)	階調 (処理A1)	処理A1と処理 A2での被りの差 (45秒現像と120秒 現像の被りの差)	処理A1と 処理A3の 相対感度 の差	備考1	備考2
101	BLA (91%)	無添加	100	3.0	1.0	22	比較例	
102	(同上)	1-1	97	3.0	1.0	22	比較例	
103	(同上)	1-2	98	3.0	1.0	21	比較例	
104	(同上)	2-4(2)	99	3.0	1.0	20	比較例	
105	(同上)	1-4(1)	100	3.0	1.0	20	比較例	
106	(同上)	1-5(1)	100	3.0	1.0	19	比較例	
107	(同上)	1-7(1)	101	3.0	1.0	20	比較例	
108	(同上)	2-9(2)	100	3.0	1.0	20	比較例	
109	(同上)	2-5(2)	101	3.0	1.0	19	比較例	
201	BLB (97%)	無添加	110	3.6	0.9	22	比較例	
202	(同上)	1-1	109	3.6	0.7	16	本発明	請求項1該当、 請求項3非該当
203	(同上)	1-2	108	3.6	0.7	16	本発明	(同上)
204	(同上)	2-4(2)	110	3.6	0.4	10	本発明	請求項3該当
205	(同上)	1-4(1)	110	3.6	0.4	10	本発明	(同上)
206	(同上)	1-5(1)	110	3.6	0.4	11	本発明	(同上)
207	(同上)	1-7(1)	112	3.6	0.3	8	本発明	(同上)
208	(同上)	2-9(2)	111	3.6	0.4	10	本発明	(同上)
209	(同上)	2-5(2)	113	3.6	0.3	8	本発明	(同上)

*第2層に添加した例示化合物1-1は、特開昭52-58532号に記載の化合物(20)である。

また、1-2は特開平9-146211号に記載の化合物I-8である。

また、2-4(2)は特開平8-304950号に記載の化7である。

【0147】表3より、塩化銀含有率91%の{111}面を主平面にもつ乳剤BLAにおいては、例示化合物の添加は、長時間現像による被り増大を抑える働きをしないことが判る(試験1)。また漂白定着液混入による感度増加を抑える働きもないことが判る(試験2)。これに対し、塩化銀含有率97%の{111}面を主平面にもつ乳剤BLBにおいては、例示化合物の添加により、長時間現像による被り増大が顕著に抑えられ(試験1)、また漂白定着液混入による感度増加も著しく抑えられ、硬調化も小さい傾向にある(試験2)。即ち、塩化銀含有率97%の高塩化銀{111}平板乳剤においては、塩化銀含有率91%の場合とは異なり、例示化合物の添加により長時間現像に対する耐性が向上し、且つ、漂白定着液混入に対する耐性も向上することが明らかとなった。また、塩化銀含有率91%では塩化銀97

%の場合より軟調であり、この点でも本発明に規定する高塩化銀含有率であることが好ましい。

【0148】実施例2

実施例1で用いた乳剤BLAの代わりに下記のBLCを用い、BLBの代わりに下記のBLDを用いて、実施例1と同様に第2層に例示化合物を添加して試料を作成し、実施例1と同様に試験1及び2を行った。なお、本実施例および後記実施例3、4においても、特に断らない限り実施例1と同符号は、実施例1で用いたと同じ乳剤、化合物及び処理を表す。

【0149】(乳剤BLCの作成)

(塩化銀含有率92%の塩臭化銀立方体粒子乳剤の調製)塩化銀が92モル%である塩臭化銀立方体乳剤をコントロールダブルジェット法で調製し、平均粒径 $0.72\mu\text{m}$ の単分散乳剤を得た。その後、通常のフロキュレーション

オン法により脱塩、水洗を行い、新たにゼラチン水溶液を加え溶解した。その乳剤に実施例1の乳剤BLAと同様、増感色素A及びBを添加し、更に、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウムとベンゼンスルフィン酸ナトリウム、塩化金酸、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを用いて、後熟した。

(乳剤BLDの作成)

(塩化銀含有率98%の塩臭化銀立方体粒子乳剤の調製) 塩化銀が98モル%である塩臭化銀立方体乳剤をコントロールダブルジェット法で調製し、平均粒径0.72 μ mの単分散乳剤を得た。その後、通常のフロキュレーション法により脱塩、水洗を行い、新たにゼラチン水溶液を加え溶解した。その乳剤に実施例1の乳剤BLAと同様、増感色素A及びBを添加し、更に、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウムとベンゼンスルフィン酸ナトリウム、塩化金酸、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを用いて、後熟した。

【0150】実施例1と同様に試験1及び試験2を行った結果を表4にまとめて示した。表4より、塩化銀含有率92%の立方体乳剤BLCにおいては、例示化合物の

添加は、長時間現像による被り増大を抑える働きは無いが(試験1)、漂白定着液混入による感度増加を抑えることが判る(試験2)。これに対し、塩化銀含有率98%の立方体乳剤BLDにおいては、例示化合物の添加は、長時間現像による被り増大を抑え(試験1)、かつ、漂白定着液混入による感度増加も抑えている(試験2)。即ち、塩化銀含有率98%の高塩化銀立方体乳剤においては、塩化銀含有率92%の場合とは異なり、例示化合物により長時間現像に対する耐性が特に向上することが明らかとなった。

【0151】ここで、実施例1({111} 平板乳剤)と実施例2(立方体乳剤)とを比較すると、立方体乳剤では、本発明に規定する化合物の添加により長時間現像に対する耐性向上作用を持つのにに対し、{111} 平板乳剤では、本発明に規定する化合物の添加により漂白定着液混入と長時間現像に対する耐性向上作用の両方を持つことが判った。

【0152】

【表4】

表4

試料の内容			実験1結果 (基本的写真性能及び、 長時間現像への耐性の評価)		実験2結果 (漂白定着液混入 耐性の評価)	備考	
試料 No.	第1層 乳剤 (AgCl 含率%)	第2層 例示化合 物	相対感度 (処理 A1)	処理 A1 と処理 A2 での被りの差 (45 秒現像と 120 秒 現像の被りの差)	処理 A1 と処理 A3 の相対感度 の差	備考 1	備考 2
301	BLC (92%)	無添加	100	0.8	19	比較例	
302	(同上)	1-1	97	0.8	18	比較例	
303	(同上)	1-2	98	0.8	17	比較例	
304	(同上)	2-4(2)	99	0.8	13	比較例	
305	(同上)	1-4(1)	100	0.8	13	比較例	
306	(同上)	1-5(1)	100	0.8	14	比較例	
307	(同上)	1-7(1)	101	0.8	12	比較例	
308	(同上)	2-9(2)	100	0.8	13	比較例	
409	(同上)	2-5(2)	101	0.8	12	比較例	
401	BLD (98%)	無添加	110	0.7	19	比較例	
402	(同上)	1-1	109	0.6	17	比較例	
403	(同上)	1-2	108	0.6	17	比較例	
404	(同上)	2-4(2)	110	0.3	11	本発明	請求項 2、3 に該当
405	(同上)	1-4(1)	110	0.3	11	本発明	(同上)
406	(同上)	1-5(1)	110	0.3	12	本発明	(同上)
407	(同上)	1-7(1)	112	0.3	10	本発明	(同上)
408	(同上)	2-9(2)	111	0.3	12	本発明	(同上)
409	(同上)	2-5(2)	113	0.3	10	本発明	(同上)

*第2層に添加した例示化合物 1-1 は、特開昭 52-58532 号に記載の化合物(20)である。

また、1-2 は特開平 9-146211 号に記載の化合物 1-3 である。

また、2-4(2)は特開平 8-304950 号に記載の化 7 である。

【0153】実施例3

層構成を下記のように変えて薄層化した試料を調製し、この試料に対し処理 A 1、A 2 及び A 3 に代えて、それぞれ後記処理 B 1、B 2 及び B 3 により発色現像処理を行う以外は同様にして、実施例 1 の試験 1 及び 2 を行った。層構成は試料 (501) で示す。なお、試料 (601) は試料 (501) の乳剤 B L A を乳剤 B L B に変更したものである。また試料 (501) 及び (601) の*

試料 501 の作製

第一層 (青感性乳剤層)

乳剤 B L A

ゼラチン

イエローカプラー (E x Y)

色像安定剤 (C p d-1)

色像安定剤 (C p d-2)

色像安定剤 (C p d-3)

0.24

1.25

0.57

0.07

0.04

0.07

*第2層に、実施例 1 と同様、例示化合物を 4×10^{-5} モル/ m^2 添加して試料を作成した。結果は実施例 1 の結果と同様に、本発明例の各試料においては長時間現像への耐性が向上し、かつ漂白定着液混入への耐性が向上していた。この結果から、薄層化した試料の超迅速処理でも本発明の効果が確かめられた。

【0154】

【0155】	83 色像安定剤 (Cpd-8) 溶媒 (Solv-1)	84 0.02 0.21
【0156】	第二層 (混色防止層) ゼラチン 混色防止剤 (Cpd-19) 色像安定剤 (Cpd-5) 色像安定剤 (Cpd-7) 紫外線吸収剤 (UV-C) 溶媒 (Solv-5)	0.60 0.09 0.007 0.007 0.05 0.11
【0157】	第三層 (緑感性乳剤層) 塩臭化銀乳剤B (試料201と同じ乳剤) ゼラチン マゼンタカプラー (ExM) 紫外線吸収剤 (UV-A) 色像安定剤 (Cpd-2) 色像安定剤 (Cpd-7) 色像安定剤 (Cpd-8) 色像安定剤 (Cpd-9) 色像安定剤 (Cpd-10) 色像安定剤 (Cpd-11) 溶媒 (Solv-3) 溶媒 (Solv-4) 溶媒 (Solv-5)	0.14 0.73 0.15 0.05 0.02 0.008 0.07 0.03 0.009 0.0001 0.06 0.11 0.06
【0158】	第四層 (混色防止層) ゼラチン 混色防止層 (Cpd-4) 色像安定剤 (Cpd-5) 色像安定剤 (Cpd-7) 紫外線吸収剤 (UV-C) 溶媒 (Solv-5)	0.48 0.07 0.006 0.006 0.04 0.09
【0159】	第五層 (赤感性乳剤層) 塩臭化銀乳剤C (試料201と同じ乳剤) ゼラチン シアンカプラー (ExC-2) シアンカプラー (ExC-3) 色像安定剤 (Cpd-7) 色像安定剤 (Cpd-9) 色像安定剤 (Cpd-15) 色像安定剤 (Cpd-18) 紫外線吸収剤 (UV-7) 溶媒 (Solv-5)	0.12 0.59 0.13 0.03 0.01 0.04 0.19 0.04 0.02 0.09
	第六層 (紫外線吸収層) ゼラチン 紫外線吸収剤 (UV-C) 溶媒 (Solv-7)	0.32 0.42 0.08

第七層(保護層)

ゼラチン	0.70
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度17%)	0.04
流動パラフィン	0.01
界面活性剤(Cpd-13)	0.01
ポリジメチルシロキサン	0.01
二酸化珪素	0.003

【0160】作製された各試料は、実施例1の試験1及び2と同様に露光し、発色現像処理は、以下に示す現像処理B1に従い、超迅速処理を行った。また、カラー現像処理を30秒間行う以外は処理B1と同様の処理を行った。これを処理B2とした。前記現像液に前記の漂白定着液を、現像液1リットルあたり0.5ml添加する以外は処理B1と同様に処理を行った。これを処理B3とする。

【0161】[処理B1] 上記感光材料501を127*

処理工程	温度	時間	補充量*
カラー現像	45.0℃	12秒	45ミリリットル
漂白定着	40.0℃	12秒	35ミリリットル
リンス(1)	40.0℃	4秒	—
リンス(2)	40.0℃	4秒	—
リンス(3)	**40.0℃	4秒	—
リンス(4)	**40.0℃	4秒	121ミリリットル

*感光材料1m²当たりの補充量

**富士写真フイルム社製 リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス(3)に装置し、リンス(3)からリンス液を取り出し、ポンプにより逆浸透膜モジュール(RC50D)へ送る。同槽で得られた透過水はリンス(4)に供給し、濃縮水はリンス(3)に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50~300ミリリットル/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。

(リンスは(1)から(4)へのタンク向流方式とした。)

【0163】各処理液の組成は以下の通りである。

[カラー現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	800ミリリットル	800ミリリットル
ジメチルポリシロキサン系界面活性剤 (シリコーンKF351A/信越化学工業社製)	0.1g	0.1g
トリ(イソプロパノール)アミン	8.8g	8.8g
エチレンジアミン四酢酸	4.0g	4.0g
ポリエチレングリコール(分子量300)	10.0g	10.0g
4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,3-		
ジスルホン酸ナトリウム	0.5g	0.5g
塩化カリウム	10.0g	—
臭化カリウム	0.040g	0.010g
トリアジニルアミノスチルベン系蛍光	2.5g	5.0g
増白剤(ハッコールFWA-SF/昭和化学社製)		
亜硫酸ナトリウム	0.1g	0.1g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	8.5g	11.1g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4		

*mm巾のロール状に加工し、像露光後、下記処理工程にてカラー現像タンク容量の2倍補充するまで、連続処理(ランニングテスト)を行った。このランニング液を用いた処理液を処理B1とした。処理は処理工程時間短縮のため、搬送速度を上げるように改造した富士写真フイルム(株)製ミニラボプリンタープロセッサ P P 1258ARを用いた。

【0162】

87	88
ーアミノー4ーアミノアニリン・3/2硫酸・1水塩	
10.0 g	22.0 g
炭酸カリウム	26.3 g
水を加えて	1000ミリリットル
pH (25℃/水酸化カリウム及び硫酸にて調整)	10.15
	12.50

【0164】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	700ミリリットル	600ミリリットル
エチレンジアミン四酢酸鉄 (III)アンモニウム	75.0 g	150.0 g
エチレンジアミン四酢酸	1.4 g	2.8 g
m-カルボキシベンゼンスルフィン酸	8.3 g	16.5 g
硝酸 (67%)	16.5 g	33.0 g
イミダゾール	14.6 g	29.2 g
チオ硫酸アンモニウム (750 g/リットル)	107.0ミリリットル	214.0ミリリットル
亜硫酸アンモニウム	16.0 g	32.0 g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1 g	46.2 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH (25℃/酢酸およびアンモニアにて調整)	5.5	5.2

【0165】

[リンス液]	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02 g	0.02 g
脱イオン水 (導電度 $5 \mu S/cm$ 以下)	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	6.0	6.0

【0166】実施例4

実施例1で用いた試料を用いて、レーザー走査露光によって画像形成を行った。レーザー光源としては、半導体レーザーGaAlAs (発振波長 808.5 nm) を励起光源としたYAG固体レーザー (発振波長 946 nm) を反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した473 nmと、半導体レーザーGaAlAs (発振波長 808.7 nm) を励起光源としたYVO₄固体レーザー (発振波長 1064 nm) を反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した532 nmと、AlGaInP (発振波長 約680 nm: 松下電産製タイプNo. LN9R20) とを用いた。3色のそれぞれのレーザー光はポリゴンミラーにより走査方向に対して垂直方向に移動し、試料上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの温度による光量変動は、ペルチェ素子を利用して温度が一定に保たれるこ

とで抑えられている。実効的なビーム径は、80 μm で、走査ピッチは42.3 μm (600 dpi) であり、1画素あたりの平均露光時間は、 1.7×10^{-7} 秒であった。露光後、前記実施例3で用いたと同じ発色現像処理B1により処理を行ったところ、全ての試料が、高い感度を示し、レーザー走査露光を用いた画像形成にも適していることが分かった。

【0167】

【発明の効果】本発明の感光材料は、発色現像液中への漂白定着液の混入による階調変動が少なく、現像時間が変動し現像時間が延長した際のカブリの増加が少ないという優れた効果を奏する。また同時に本発明に規定する化合物の添加により写真感度、カブリ、階調など基本写真性能に悪影響が無い。さらに迅速処理を行うに当たっても上記の点で優れており、また高照度露光に対する適性も有する。